

**DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL  
RESIDUO DE CAFÉ COMO BIOSORBENTE DE METALES PESADOS**

**INGRID PAMELA ERAZO BENAVIDES**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2018**

**DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL  
RESIDUO DE CAFÉ COMO BIOSORBENTE DE METALES PESADOS**

**INGRID PAMELA ERAZO BENAVIDES**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Química**

**Directora**

**M. Sc. Yolanda Ana María Lagos Mallama**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2018**

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1ro del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

M. Sc. Yolanda Ana María Lagos  
Directora

Ph. D Luis Alejandro Galeano  
Jurado

M. Sc. Sonia Ximena Delgado  
Jurado

San Juan de Pasto, 28 de mayo de 2018

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por brindarme la fortaleza necesaria para enfrentar todos los retos y obstáculos presentados durante el desarrollo de mi carrera.

A la Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales de la Universidad de Nariño (VIPRI) por brindar el apoyo financiero para desarrollar esta investigación.

A los docentes del departamento de química de la Universidad de Nariño por todos los conocimientos brindados durante mi formación profesional, académica e investigativa.

A la M.Sc. Yolanda Lagos por la asesoría brindada durante el desarrollo de esta investigación y trabajo.

A la M.Sc. Sonia Ximena Delgado por su contribución y colaboración para el desarrollo de esta investigación

Al grupo de investigación en estudio de sistemas contaminantes, (GIESC), de la Universidad de Nariño, dirigido por el Ph.D. José Lozada y sus integrantes, en especial a David Arturo por su colaboración en el desarrollo de esta investigación

Al Ph.D. Henry Insuasty y al M.Sc. Jesús Romo por brindarme el espacio en su laboratorio para llevar a cabo la ejecución de esta investigación.

Al laboratorista Juan Pablo Torres por su colaboración, aporte y contribución durante el desarrollo experimental de esta investigación.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, (GIMFC), de la Universidad de Nariño, dirigido por el Ph.D Luis Alejandro Galeano y sus integrantes, especialmente a Ana María por su colaboración en los análisis de espectroscopía IR y análisis BET.

A mis amigos Vivis, Dani y Clander por brindarme sus consejos, su apoyo y todos esos momentos divertidos e inolvidables que vivimos y compartimos. A mis amigas Mafe, Morita, Marce, Diana, Manu y Erika por brindarme su amistad y momentos agradables durante estos años en la Universidad.

## **DEDICATORIA**

A mi madre Mery del Carmen Benavides y a mi hermano Andrés Erazo, quienes fueron mi más grande apoyo, motivación y fortaleza durante esta trayectoria.

A mi abuelita y mi padre, mis dos ángeles que, aunque ya no están conmigo sé que estarían orgullosos de mí.

## RESUMEN

Se determinó la influencia del tamaño de partícula del residuo de café como biosorbente de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Para ello, se trabajó con residuo de café separado por tamices de tamaño de poro de 180  $\mu\text{m}$  (malla 80), 125  $\mu\text{m}$  (malla 120) y 53  $\mu\text{m}$  (malla 270) denominados A, B y C respectivamente. Cada rango de tamaño de este residuo fue caracterizado usando parámetros como: pH, conductividad eléctrica, densidad, humedad y capacidad de retención de agua. El rango de partícula C presentó mayor pH, menor conductividad, menor densidad, mayor porcentaje de humedad, mayor capacidad de retención de agua (porcentaje de saturación) y mayor área superficial en comparación con A y B. También se analizó la superficie química de cada rango observándose que los tres rangos presentaban una superficie química diferente. Los procesos de biosorción y desorción de  $\text{Cu}^{2+}$  presente en una disolución acuosa de 50 ppm se llevaron a cabo por 24 h, a 25 °C, con agitación mecánica de 140 rpm y pH 5 y 2 respectivamente. La presencia del metal sobre la superficie del residuo se comprobó mediante SEM-EDS, BET y espectroscopía IR observándose que el proceso se lleva a cabo mediante quimisorción, lo cual es consistente con las bajas áreas superficiales encontradas en todos los rangos de tamaño de partícula (6,79, 7,64, 11,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) que descartan la marcada influencia de un proceso físico como en los adsorbentes tradicionales. Se observó que C, presentó el mejor porcentaje de remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  (99,82 %) y el más bajo porcentaje de desorción (95,34 %) en comparación con los otros tamaños. A partir de estos resultados se determinó que el tamaño de partícula influye sobre el proceso de biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y los parámetros determinados.

## ABSTRACT

Coffee waste separated by sieves of pore size 180  $\mu\text{m}$  (80 mesh), 125  $\mu\text{m}$  (120 mesh) and 53  $\mu\text{m}$  (270 mesh) (A, B and C respectively) was used to determine the size influence in removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions. Each size was characterized by different parameters such as pH, electrical conductivity, density, humidity and water retention capacity. The particle range C had a higher pH, lower conductivity, lower density, higher percentage of humidity, higher water retention capacity (percent saturation) and greater surface area compared to A and B. The chemical surface of each range was analyzed, observing that the three ranges presented a different chemical surface. The biosorption and desorption processes of  $\text{Cu}^{2+}$  present in an aqueous solution of 50 ppm were done for 24 h, at 25 °C and mechanical agitation of 140 rpm and pH 5 and 2 respectively. The presence of metal on the surface of the residue was checked by SEM-EDS, BET and IR spectroscopy, observing that the process is carried out through chemisorption, which is consistent with the low surface areas found in all particle sizes (6.79, 7.64, 11.5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) that rule out the marked influence of a physical process as in traditional adsorbents. It was observed that C, presented the best removal percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  (99.82 %) and the lowest percentage of desorption (95.34 %) in comparison to the other particle sizes. From these results, it can be said that the particle size influences on the biosorption process of  $\text{Cu}^{2+}$  and the determined parameters.



## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>3</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 MARCO REFERENCIAL .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.1 METALES PESADOS .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.1.1 Fuentes y emisiones de metales pesados.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1.2 Toxicidad por metales pesados .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.1.2.1 Ion Cobre (<math>\text{Cu}^{2+}</math>).....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.2 PROCESOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS</b>	<b>11</b>
<b>2.1.2.1 Intercambio iónico .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.2.2 Precipitación química .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.2.3 Filtración por membrana .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2.4 Tratamiento electroquímico.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2.5 Coagulación química .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2.6 Oxidación química .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.3 BIOSORCIÓN .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1.3.1 Mecanismos del proceso de biosorción .....</b>	<b>18</b>

2.1.3.1.1 Quimisorción .....	18
2.1.3.1.2 Fisorción .....	20
2.1.3.2 Selección y tipos de biomasa .....	21
<b>2.1.4 RESIDUO DE CAFÉ COMO AGENTE DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA .....</b>	<b>25</b>
2.1.5.1 Técnicas Espectroscópicas.....	25
2.1.5.1.1 Espectroscopía Infrarroja (IR) .....	25
2.1.5.1.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-Vis).....	26
2.1.5.2 Otras técnicas de análisis.....	27
2.1.5.2.1 Índice de humificación (HI) (Relación $E_4/E_6$ ) .....	27
2.1.5.2.2 Método de titulación de Boehm .....	28
2.1.5.3 Técnicas de Barrido .....	29
2.1.5.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	29
2.1.5.3.2 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	30
<b>2.2 ANTECEDENTES .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 MARCO LEGAL .....</b>	<b>42</b>
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>44</b>
3.1 RECOLECCIÓN DEL MATERIAL .....	44
3.2 LAVADO Y SECADO DEL MATERIAL.....	44

<b>3.3</b>	<b>TAMIZADO DEL MATERIAL .....</b>	<b>44</b>
<b>3.4</b>	<b>CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA .....</b>	<b>44</b>
3.4.1	pH .....	45
3.4.2	Conductividad .....	45
3.4.3	Densidad aparente .....	45
3.4.4	Porcentaje de humedad .....	46
3.4.5	Contenido de cenizas .....	47
3.4.6	Capacidad de retención de agua (porcentaje de saturación) .....	47
3.4.7	Índice de humificación (HI) (Relación $E_4/E_6$ ) .....	48
3.4.8	Método de titulación de Boehm .....	49
3.4.9	Identificación de los grupos funcionales por IR .....	49
3.4.10	Identificación de los grupos funcionales por Uv-Vis .....	50
<b>3.5</b>	<b>ANÁLISIS TEXTURAL Y MORFOLÓGICO DEL RESIDUO DE CAFÉ .....</b>	<b>50</b>
3.5.1	Análisis textural (área superficial) .....	50
3.5.2	Morfología .....	51
<b>3.6</b>	<b>PROCESO DE BIOSORCIÓN .....</b>	<b>51</b>
3.6.1	Biosorción de $\text{Cu}^{2+}$ en una matriz acuosa sintética .....	51
3.6.2	Proceso de desorción .....	52
<b>3.7</b>	<b>REUTILIZACIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ .....</b>	<b>52</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>53</b>

<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL RESIDUO DE CAFÉ .....</b>	<b>53</b>
4.1.1	Análisis espectrofotométricos .....	59
4.1.1.1	Espectroscopía infrarroja (IR) .....	59
4.1.1.2	Identificación de los grupos funcionales por UV-Vis.....	62
<b>4.2</b>	<b>ANÁLISIS TEXTURAL Y MORFOLÓGICO DEL RESIDUO DE CAFÉ .....</b>	<b>63</b>
4.2.1	Análisis textural (área superficial) .....	63
4.2.2	Morfología .....	65
<b>4.3</b>	<b>PROCESO DE BIOSORCIÓN.....</b>	<b>68</b>
4.3.1	Análisis textural del residuo de café después del proceso de biosorción .....	69
4.3.2	Análisis SEM-EDS del residuo de café antes y después del proceso de biosorción	
	71	
4.3.3	Espectroscopía IR del residuo de café antes y después del proceso de biosorción	
	75	
<b>4.4</b>	<b>REUTILIZACIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ .....</b>	<b>79</b>
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>81</b>
	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>83</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>84</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Metales tóxicos en efluentes industriales .....	7
Cuadro 2. Efectos de los metales pesados en la salud humana .....	10
Cuadro 3. Ventajas y desventajas de los procesos convencionales en la remoción de metales pesados .....	15
Cuadro 4. Ventajas y desventajas del proceso de biosorción .....	17
Cuadro 5. Residuos agrícolas utilizados para la remoción de metales pesados .....	23

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores de las pruebas de caracterización fisicoquímica .....	54
Tabla 2. Bandas IR características del residuo de café .....	60
Tabla 3. Valores de área de superficie y ancho de poro de A, B y C mediante el método BET .....	63
Tabla 4. Elementos específicos del residuo de café .....	67
Tabla 5. Procesos de biosorción y desorción de cobre .....	68
Tabla 6. Valores de área de superficie y ancho de poro de A, B y C luego del proceso de biosorción mediante el método BET .....	69
Tabla 7. Valores de área de superficie y ancho de poro de A, B y C luego del proceso de desorción ácida mediante el método BET .....	70
Tabla 8. Elementos esenciales de B con metal y después del proceso de biosorción y desorción .....	73
Tabla 9. Desplazamiento de las bandas del residuo de café después del proceso de biosorción .....	76
Tabla 10. Ciclos de reutilización de B .....	79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Contaminación del agua por aguas residuales industriales .....	6
Figura 2. Representación esquemática del proceso de biosorción .....	18
Figura 3. Mecanismos de quimisorción .....	19
Figura 4. Espectro infrarrojo de los tres rangos de tamaño de partícula. A (rojo), B (negro), C (azul) .....	59
Figura 5. Espectro UV-Vis de los tres rangos de tamaño de partícula .....	62
Figura 6. Imágenes SEM (HV 20 kV, mag 500 x, 50 $\mu$ m) de los agregados (izquierda) y (HV 20 kV, mag 1000 x, 10 $\mu$ m) de las partículas finitas (derecha) de los tamaños objeto de estudio (A, B y C) .....	65
Figura 7. Imágenes SEM (HV 20 kV, mag 500 x, 50 $\mu$ m) de los agregados (izquierda) y (HV 20 kV, mag 1000 x, 10 $\mu$ m) de las partículas finitas (derecha) de B sin metal (Fig.7a) y después de los procesos de biosorción (Fig. 7b) y desorción (Fig. 7c) .....	71
Figura 8. Espectro infrarrojo de B antes (negro) y después (azul) del proceso de biosorción de cobre .....	75

## LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Valores por triplicado de las pruebas de caracterización fisicoquímica .....	104
Anexo 2. Análisis de la varianza (ANOVA) .....	106
Anexo 3. Espectros IR de A y C .....	109
Anexo 4. Espectro UV-Vis de A y C .....	111
Anexo 5. Análisis BET de A, B y C .....	113
Anexo 6. Análisis EDS de A, B y C .....	119
Anexo 7. Valores por triplicado de los procesos de biosorción .....	122
Anexo 8. Análisis de la varianza (ANOVA) .....	123
Anexo 9. Análisis BET de A, B y C después del proceso de biosorción .....	124
Anexo 10. Análisis BET de A, B y C después del proceso de desorción .....	130
Anexo 11. Imágenes SEM de los agregados (izquierda) y de las partículas finitas (derecha) sin metal (a), después de los procesos de biosorción (b) y desorción (c) de A y C .....	136
Anexo 12. Análisis EDS de B – Proceso de biosorción .....	138
Anexo 13. Análisis EDS de A y C .....	140
Anexo 14. Espectros IR de A antes y después del proceso de biosorción .....	144
Anexo 15. Valores por triplicado del ciclo de reutilización de B .....	145



## LISTA DE ABREVIATURAS

AH: Ácidos Húmicos

AF: Ácidos Fúlvicos

ANOVA: Análisis de varianza

BET: Isoterma Brunauer-Emmett-Teller

CE: Conductividad eléctrica

DRX: Difracción de rayos X

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

EDS: Espectroscopía de dispersión de energía

FRX: Fluorescencia de rayos X

ICONTEC: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación

IR: Infrarrojo

M: Molaridad

PM: Peso molecular

ppm: Partes por millón

Pw: Porcentaje de humedad

RC: Residuo de café

rpm: Revoluciones por minuto

SCG: Residuo de café molido

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SEM-EDX: Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

TCR: Residuos de café tratados

UCR: Residuo de café sin tratar

UV-VIS: Ultravioleta-visible

## GLOSARIO

**ADSORBATO:** Sustancia que se adsorbe.

**BIOSORBENTE:** Fase en que se concentra el adsorbato.

**BIOSORCIÓN:** Término empleado para describir el fenómeno de captación pasiva, de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomásas inactivas o muertas pueden enlazar y acumular diferentes tipos de contaminantes.

**CONDUCTIVIDAD:** Propiedad que tienen los cuerpos de transmitir el calor o la electricidad.

**CONTENIDO DE CENIZA:** Es una medida del total de minerales presentes en un material orgánico.

**DENSIDAD:** Magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de un cuerpo

**DESORCIÓN:** Es el proceso donde se libera el material retenido en el proceso de adsorción.

**FISISORCIÓN:** Proceso de adsorción física donde las moléculas de un gas o líquido se mantienen adheridas a la superficie del sólido predominantemente por interacciones del tipo de Van der Waals.

**HUMEDAD:** Agua de que está impregnado un cuerpo o que, vaporizada, se mezcla con el aire.

**LIGNINA:** Sustancia orgánica de color marrón que actúa como agente de enlace entre las fibras de los vegetales. Es el principal componente de la llamada lámina media que separa las fibras.

**METAL PESADO:** Elementos metálicos que tienen una densidad relativamente alta en comparación con el agua.

**PARTÍCULA:** Un cuerpo que tiene masa finita y estructura interna, pero dimensiones insignificantes.

**PARÁMETRO:** Dato o factor que se toma como necesario para analizar o valorar una situación.

**pH:** El pH es un parámetro utilizado para medir el grado de acidez o alcalinidad de una sustancia.

**REGENERACIÓN:** Es el proceso donde se devuelven las propiedades de biosorción al material, para su posterior reutilización.

**RESIDUO:** Término utilizado para designar restos y sobrantes que quedan del consumo que el ser humano hace de manera cotidiana.

**QUELANTE:** es una sustancia que forma compuestos de coordinación con iones metálicos.

**QUIMISORCIÓN:** Fenómeno de retención, adhesión o concentración en la superficie de un sólido de sustancias disueltas o q en un fluido.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados se ha convertido en un problema ambiental a escala global debido a que la mayoría de estos metales son muy tóxicos, persisten indefinidamente en el ambiente y son difíciles de eliminar incluso cuando se encuentran en trazas. (García, Arnal, & Alandia, 2012). A pesar de los intentos por controlar las fuentes antropogénicas, las concentraciones de metales continúan en aumento y constituyen una seria amenaza para los organismos vivos y la salud humana, especialmente si se ingieren a través del agua o alimentos (Tavakoly et al., 2012).

Estudios realizados, han demostrado que los sedimentos, agua, flora y fauna de los ecosistemas acuáticos son afectados por metales pesados. Los diferentes organismos acuáticos responden a la contaminación de diferentes maneras, donde el sedimento o alimento, la cantidad y forma del elemento en el agua, determinan el grado de acumulación (Tirkey, Shrivastava, & Saxena, 2012). Por lo cual, los peces se encuentran relativamente situados en la parte superior de la cadena alimenticia acuática, normalmente pueden acumular metales pesados. El contenido de estos metales en los peces puede contrarrestar sus efectos nutricionales y generar efectos adversos como insuficiencia renal, daño hepático, enfermedades cardiovasculares e incluso la muerte (El-Moselhy, Othman, Abd El-Azem, & El-Metwally, 2014).

Con el fin de buscar soluciones para este problema ambiental se han realizado un gran número de estudios relacionados con la posibilidad de recuperar y/o remover metales pesados de disoluciones acuosas a través de una amplia variedad de métodos tales como: La precipitación y coprecipitación, oxidación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción, los cuales son eficaces pero presentan algunas desventajas como: La eliminación incompleta de metales,

elevados costos de energía y reactivos o la generación de lodos tóxicos (García et al., 2012). Debido a estas desventajas es necesario analizar otras alternativas más viables, eficientes y económicas que puedan ser implementadas (Alluri, Ronda, V.Settalluri, Jayakumar, & Venkateshwar, 2007; Gaur, Flora, Yadav, & Tiwari, 2014; Jaishankar, Mathew, Shah, T.P, & K.R, 2014; Kelly-Vargas, Cerro-Lopez, Reyna-Tellez, Bandala, & Sanchez-Salas, 2012; Salman, Ibrahim, Tarek, & Abbas, 2014).

Una de estas alternativas es la biosorción que se considera un proceso limpio, eficiente y de bajo costo. Es una técnica de adsorción que utiliza biopolímeros naturales para eliminar especies metálicas presentes en una disolución acuosa. Involucra fenómenos fisicoquímicos y biológicos donde los metales pueden ser removidos por adsorción tradicional o por quelación debido a la presencia de grupos orgánicos (Ramos, Navarro, Chang, & Maldonado, 2004; Roh et al., 2012). Entre los biopolímeros naturales se encuentran los residuos de tipo doméstico como el residuo de café molido (desecho que se descarta después de preparada la bebida), el cual ha demostrado su eficacia en la remoción de metales pesados como: Cadmio, cobre, cromo, plomo y zinc (W. E. Oliveira, Franca, Oliveira, & Rocha, 2008; Utomo & Hunter, 2006).

Por lo tanto, se realizó la determinación de la influencia del tamaño de partícula del residuo de café como biosorbente de  $\text{Cu}^{2+}$  en disoluciones acuosas en vista de que la implementación de métodos convencionales para la remoción de metales pesados requiere elevados costos y que más de la mitad de los municipios de Colombia son productores y consumidores de café.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar la influencia del tamaño de partícula del residuo de café como biosorbente de metales pesados.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Caracterizar mediante métodos fisicoquímicos como capacidad de intercambio catiónico, análisis elemental y espectrofotométricos como FTIR, Uv-Vis y absorción atómica el material analizado a partir de las partículas de residuo de café obtenidas en diferentes tamaños de malla.
2. Analizar las diferencias morfológicas y de superficie de las partículas de residuo de café molido obtenidas en tamices de número malla: 80, 120 y 270 a partir de técnicas como SEM, BET y difracción de rayos x.
3. Demostrar que los parámetros fisicoquímicos de superficie obtenidos en los diferentes tamaños de partícula del residuo de café son acordes con la eficacia en el proceso de biosorción de una disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ .
4. Valorar el proceso de reutilización del residuo de café con el tamaño de partícula que haya presentado los mejores parámetros fisicoquímicos de superficie y de biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$ .

## **2. ESTADO DEL ARTE**

La presentación de esta sección se ha dividido en 3 apartados: en el primer apartado se presenta el marco teórico en el que se encuentran los soportes de diferentes conceptos asociados a este trabajo; en el segundo apartado se presentan los antecedentes que contienen la revisión cronológica de los estudios que se han llevado a cabo para la remoción de metales pesados en matrices acuosas empleando como biosorbente el residuo de café, y, en el tercer apartado, se presenta el marco legal que contiene las principales normas vigentes relacionadas con el sistema de eliminación de residuos de metales pesados.

### **2.1 MARCO REFERENCIAL**

#### **2.1.1 METALES PESADOS**

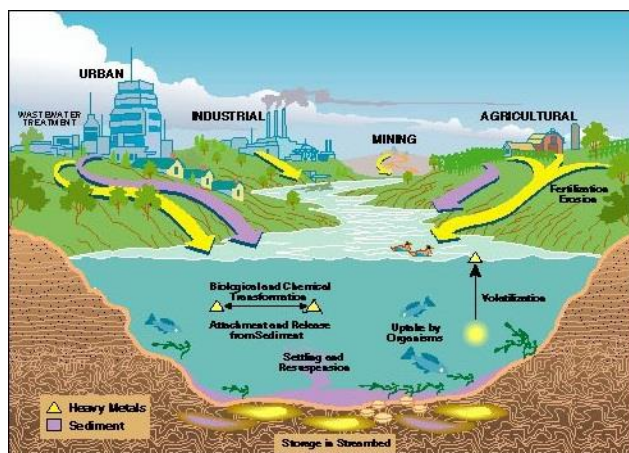
Este término se refiere a cualquier elemento metálico que tiene una densidad relativamente alta y es tóxico o venenoso, incluso a baja concentración. Se aplica al grupo de los metales y metaloides con la densidad atómica superior a  $4 \text{ g/cm}^3$ . Los metales pesados incluyen el plomo (Pb), cadmio (Cd), zinc (Zn), mercurio (Hg), arsénico (As), plata (Ag), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), y los elementos del grupo del platino (Duruibe, Ogwuegbu, & Ekwurugwu, 2007). Los metales pesados son contaminantes no biodegradables y son muy difíciles de eliminar naturalmente desde el ambiente (Siti, Mohd, Lias, & Shamsul, 2013).



Los metales pesados son contaminantes ambientales significativos por su alta toxicidad (Jaishankar, Tseten, Anbalagan, Mathew, & Beeregowda, 2014). Por lo tanto, su presencia en el agua, sedimentos, aire y otros medios ambientales es de gran preocupación porque pueden causar efectos a largo plazo sobre la salud humana (Armah, Quansah, & Luginaah, 2014). Por ejemplo, en el suelo pueden causar riesgos para los seres humanos y el ecosistema a través de: La ingestión directa o el contacto con el suelo contaminado, la cadena trófica (suelo-planta-humano o tierra-planta-animal), el consumo de agua subterránea contaminada, calidad de los alimentos (seguridad y comercialización), entre otros (Wuana & Okieimen, 2011). En los ecosistemas acuáticos, los elevados niveles de metales en el agua generan la bioacumulación en los peces que tienen un alto potencial en el ingreso de las cadenas tróficas (Janadeleh & Kardani, 2016; Yousafzai et al., 2017).

La liberación excesiva de los metales pesados en el ambiente mediante la industrialización y urbanización, ha causado un gran problema a nivel mundial ya que a diferencia de los contaminantes orgánicos que en su mayoría son susceptibles a la degradación biológica, estos no se degradan (Hegazi, 2013).

La contaminación por metales pesados en aguas residuales es generada por industrias como: Galvanoplastia, operaciones mineras, curtiembres, industrias de baterías, entre otras. (Figura 1). Para prevenir los efectos negativos de la toxicidad de los metales pesados en estas aguas, ha sido necesario implementar un tratamiento adecuado para estos efluentes (Akpor, Ohiobor, & Olaolu, 2014; Emenike, Omole, Ngene, & Tenebe, 2016; Gunatilake, 2015; Kaur, Singh, Khare, & Ali, 2012).



*Figura 1.* Contaminación por aguas residuales industriales. *Fuente:* (Garbarino et al., 1995).

### 2.1.1.1 Fuentes y emisiones de metales pesados

La concentración de metales pesados en las aguas se atribuye a fuentes antropogénicas y naturales.

#### a. Fuentes antropogénicas

Los metales pesados se dispersan en el ambiente a través de los efluentes industriales, residuos orgánicos, incineración de basuras, el transporte y la generación de energía (Agarwal, 2009). El metal contenido en los efluentes industriales constituye la mayor fuente de contaminación metálica de la hidrósfera. Otro medio de dispersión es el movimiento de las aguas de drenaje de las cuencas que han sido contaminadas por los residuos de las unidades mineras y de fundición. En el cuadro 1 se puede apreciar los metales tóxicos presentes en los efluentes de diversos procesos industriales:

## Cuadro 1.

### *Metales tóxicos en efluentes industriales*

<b>Metales</b>	<b>Industrias manufactureras</b>
Arsénico	Fosfato y fertilizantes, endurecimiento de metal, pinturas y textiles
Cadmio	Fertilizantes de fosfato, galvanoplastia, pigmentos y pinturas
Cromo	Blindaje de metales, curtido, caucho, fotografía
Cobre	Blindaje, electricidad
Plomo	Pintura, batería
Níquel	Galvanoplastia, hierro, acero
Zinc	Galvanizado, blindaje, hierro, acero
Mercurio	Cloro-álcali, instrumentos científicos, química

*Fuente: (Agarwal, 2009)*

#### **b. Fuentes Naturales**

Los metales pesados son liberados por la erosión de las rocas y las actividades volcánicas, encuentran su camino en los cuerpos de agua. La biodegradación de los animales y las plantas muertas también contribuyen a la presencia de metales en las aguas (Agarwal, 2009).

En general, las emisiones antropogénicas constituyen una fuente constante de contaminación de metales pesados (Armah et al., 2014) como resultado de un aumento exponencial del uso de estos metales en varias aplicaciones industriales, agrícolas, domésticas y tecnológicas (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, & Sutton, 2012).

### **2.1.1.2 Toxicidad por metales pesados**

Los efluentes de agua residuales contaminados con metales pesados sin tratar o tratados inadecuadamente causan una variedad de impactos ambientales y de salud cuando son liberados (Jaishankar, Tseten, et al., 2014; Mudgal, Madaan, Mudgal, Singh, & Mishra, 2010; Tchounwou et al., 2012).

En los ecosistemas acuáticos, la contaminación por metales pesados es directa pero menos visible que otros tipos de contaminación acuática (Khayatzadeh & Abbasi, 2010). Los metales pesados, disminuyen considerablemente el número de organismos vivos puesto que tienen un efecto negativo en el crecimiento de los seres acuáticos y constituyen una gran amenaza para el suelo y las plantas que crecen en dichos suelos, debido a su incorporación a la cadena trófica (Akpor et al., 2014).

Los peces que viven en aguas contaminadas tienden a acumular metales pesados en sus tejidos. En general, la acumulación depende de la concentración de metal, el tiempo de exposición, el modo de adsorción del metal, las condiciones ambientales (agua, temperatura, pH, dureza, salinidad) y factores intrínsecos como la edad de los peces y los hábitos alimenticios. Diversos metales muestran afinidad diferente con los tejidos de los peces. La mayoría de estos metales se acumulan principalmente en hígado, riñón y branquias. La absorción de metales pesados a través de la cadena alimenticia en organismos acuáticos puede causar diversos trastornos patológicos en los humanos (Ajima et al., 2015; Moustafa & El-Sayed, 2014; Tirkey et al., 2012).

En grandes cantidades, los metales pesados pueden llegar a ser tóxicos o peligrosos. La toxicidad de los metales pesados puede reducir los niveles de energía y dañar el funcionamiento

del cerebro, los pulmones, el riñón, el hígado, la composición sanguínea y otros órganos importantes. La exposición prolongada puede conducir a procesos degenerativos físicos, musculares y neurológicos similares a las enfermedades como: La esclerosis múltiple, la enfermedad de Parkinson, la enfermedad de Alzheimer y la distrofia muscular. La exposición repetida a largo plazo de algunos metales y sus compuestos puede incluso causar cáncer (Duruibe et al., 2007; Emenike et al., 2016; Jaishankar, Tseten, et al., 2014; Matin & Griswold, 2009; Qandashtani & Akram, 2016; Tchounwou et al., 2012).

En el cuadro 2 se presenta un resumen de los efectos negativos de algunos de los metales pesados en la salud humana.

**Cuadro 2.***Efectos de los metales pesados en la salud humana*

<b>Metales Pesados</b>	<b>Alteraciones a la salud humana</b>
$\text{Cr}^{6+}$	Dolor de cabeza, náuseas, diarrea severa, vómito, dolor epigástrico, hemorragia, potencial cancerígeno y adverso para modificar el proceso de transcripción de ADN
$\text{Cr}^{3+}$	Reacciones alérgicas de la piel y cáncer
$\text{Zn}^{2+}$	Depresión, letargo, signos neurológicos como convulsiones y ataxia, y aumento de la sed
$\text{Cu}^{2+}$	Daño hepático, enfermedad de Wilson, insomnio
$\text{Cd}^{2+}$	Daño renal, trastornos renales, Itai-Itai (dolor insoportable en el hueso), daño hepático, cáncer e hipertensión
$\text{Pb}^{2+}$	Encefalopatía, convulsiones y retraso mental, reduce la producción de hemoglobina
$\text{Ni}^{2+}$	Dermatitis, náusea, asma crónica, tos, hemorragia bronquial, malestar gastrointestinal, debilidad y mareos

*Fuente: (Ochie, Trilestari et al., 2008)*

#### **2.1.1.2.1 Ion Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ )**

El cobre es un elemento metálico que está presente en todos los animales y plantas, es un nutriente esencial para los seres humanos y los animales en pequeñas cantidades. Las principales fuentes de emisiones ambientales de cobre son: La minería, la fundición y el refinado de cobre, las industrias que producen productos de cobre (alambre, tuberías y láminas) y la combustión de combustibles fósiles. Estudios han demostrado que la ingestión excesiva de  $\text{Cu}^{2+}$  genera efectos de envenenamiento agudo causando dolor gastrointestinal temporal con síntomas tales como náuseas, vómitos y dolor abdominal. También, se ha observado que la exposición a altos niveles de cobre puede causar destrucción de los glóbulos rojos dando lugar a la anemia y que en contacto a largo plazo el cobre puede dañar el hígado y los riñones y causar enfermedades como la enfermedad de Wilson que se da por la acumulación de  $\text{Cu}^{2+}$  en el hígado (Mahurpawar, 2015).

En Colombia, el ministerio de ambiente y desarrollo sostenible mediante la resolución N° 0631 del año 2015, estableció que el valor límite máximo permisible de  $\text{Cu}^{2+}$  en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público por parte de las actividades de minería, industriales y comerciales, fabricación y manufactura de bienes es de 1 mg/L.

### **2.1.2 PROCESOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS**

Debido a su alta toxicidad, efectos carcinógenos o mutagénicos y bioacumulación, los metales pesados hoy en día se han convertido en uno de los problemas ambientales más graves y por ello actualmente son un tema de investigación (Fu & Wang, 2011; Kaur et al., 2012). En la

actualidad, se utilizan diferentes métodos para la eliminación de los metales pesados de las aguas residuales con el fin de proteger a las personas y el ambiente. Algunos de estos métodos incluyen precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana, tecnologías de tratamiento electroquímico, entre otros (Fu & Wang, 2011).

#### **2.1.2.1 Intercambio iónico**

Este es uno de los métodos más eficaces al tratar aguas con bajas concentraciones de metales pesados. En este proceso se utilizan cationes o aniones que contienen un intercambiador de iones especial para eliminar iones metálicos en disolución. Los intercambiadores de iones utilizados habitualmente son resinas orgánicas sintéticas de intercambio iónico que son sustancias sólidas insolubles en agua que pueden adsorber iones cargados positiva o negativamente de una solución electrolítica y liberan otros iones con las mismas cargas en la disolución en una cantidad equivalente. Durante el proceso, los iones hidrógeno y sodio de las resinas catiónicas se intercambian con los iones metálicos de las disoluciones como níquel, cobre y zinc. (Gunatilake, 2015).

#### **2.1.2.2 Precipitación química**

Es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la remoción de metales pesados de efluentes inorgánicos en la industria debido a su operación simple. Este proceso produce precipitados insolubles de metales pesados como hidróxido, sulfuro, carbonato y fosfato. Su mecanismo se basa en la precipitación del metal mediante la reacción de los metales disueltos en la disolución y el precipitante. En este proceso se generan partículas muy finas por lo cual, se



utilizan precipitantes químicos, coagulantes y procesos de floculación para aumentar su tamaño de partícula y eliminarlos como lodos (Barakat, 2011; Gunatilake, 2015).

#### **2.1.2.3 Filtración por membrana**

Este método permite la eliminación sólidos suspendidos, compuestos orgánicos y contaminantes inorgánicos como metales pesados. Dependiendo del tamaño de la partícula que se desee retener, se pueden emplear diferentes tipos de membranas como: Membranas de ultrafiltración, nanofiltración y se emplea osmosis inversa para la extracción de metales pesados de las aguas residuales (Gunatilake, 2015).

#### **2.1.2.4 Tratamiento electroquímico**

La electrólisis es un método electroquímico que se utiliza principalmente para tratar las aguas residuales. Este proceso utiliza electrodos consumibles para suministrar iones a las aguas residuales; los iones liberados neutralizan las cargas de las partículas e inician el proceso de coagulación. Estos iones eliminan los contaminantes indeseables usando reacciones químicas y de precipitación (Tran, Leu, Chiu, & Lin, 2017).

#### **2.1.2.5 Coagulación química**

El mecanismo de coagulación se basa en la medición del potencial zeta ( $\zeta$ ) como criterio para definir la interacción electrostática entre el contaminante y el agente coagulante. El proceso de coagulación reduce la carga superficial neta de las partículas coloidales para estabilizarse mediante un proceso de repulsión electrostática. La producción de lodos, la aplicación de

productos químicos y la transferencia de compuestos tóxicos a la fase sólida son los principales inconvenientes de este proceso (Gunatilake, 2015).

#### **2.1.2.6 Oxidación química**

La adición de agentes oxidantes hace que las sustancias tóxicas presentes en las aguas residuales se oxiden a sustancias no tóxicas o poco tóxicas. Estudios han demostrado que los metales pesados como  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Hg^{2+}$  pueden eliminarse eficazmente usando ferrato de potasio como agente oxidante. Sin embargo, actualmente la oxidación química es utilizada generalmente como un pretratamiento para aguas residuales antes de la aplicación de un proceso potente (Pugazhenthiran, Anandan, & Ashokkumar, 2016).

En el cuadro 3 se presenta una comparación entre los procesos convencionales para llevar a cabo la eliminación de metales pesados:

**Cuadro 3.***Ventajas y desventajas de los procesos convencionales en la remoción de metales pesados*

<b>PROCESOS</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metal selectiva</li> <li>• Alta regeneración de materiales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo</li> <li>• Baja eliminación de metales</li> </ul>
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo costo</li> <li>• Eliminación de la mayoría de Metales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta producción de lodos</li> <li>• Alto costo de eliminación de lodos</li> </ul>
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor producción de residuos sólidos</li> <li>• Bajo consumo de reactivos químicos</li> <li>• Eficiente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo de capital inicial y mantenimiento</li> <li>• La eficiencia de eliminación disminuye con el tiempo</li> <li>• Producción de lodo</li> </ul>
Tratamiento electroquímico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No consume reactivos</li> <li>• Logra la extracción de metales puros</li> <li>• Sedimentación de lodos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alto costo de capital inicial</li> <li>• Muy costosa</li> </ul>
Coagulación química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Metal selectiva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consume gran cantidad de reactivos</li> </ul>
Oxidación	Rápida remoción de contaminantes tóxicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto requerimiento energético.</li> <li>• Formación de subproductos</li> </ul>

*Fuente: (Emenike, Omole et al., 2016)*

Como se puede observar en el cuadro 3, en los procesos convencionales existentes, los costos involucrados en la construcción de plantas de tratamiento de aguas residuales son elevados (Chen, Wang, Wang, Hung, & Shammass, 2016), consumen mucho espacio, comercialmente son poco atractivos y tienen problemas de eliminación (Jaishankar, Tseten, et al., 2014).

Por lo tanto, en los últimos años, se ha visto la necesidad de investigar métodos seguros y económicos para la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas (Alluri et al., 2007; Gaur et al., 2014; Hegazi, 2013; Jaishankar, Mathew, et al., 2014; Salman et al., 2014). Entre los nuevos enfoques desarrollados para la eliminación de metales pesados del agua, han surgido como nuevas alternativas las tecnologías basadas en métodos biológicos para la remoción y/o recuperación de metales las cuales han resultado ser costo-efectivas (Kelly-Vargas et al., 2012).

### **2.1.3 BIOSORCIÓN**

La biosorción es un proceso físico-químico que elimina contaminantes de sistemas acuosos mediante el uso de material biológico (Jaishankar, Mathew, et al., 2014). Es una de las tecnologías más prometedoras involucradas en la eliminación de iones metálicos del agua residual debido a su bajo costo, simplicidad, funcionamiento análogo a la tecnología convencional de intercambio iónico, eficiencia aparente, minimización de lodos y disponibilidad de biomasa y bioproductos residuales (Feng, Guo, Liang, Zhu, & Liu, 2011; Jaishankar, Mathew, et al., 2014; Kelly-Vargas et al., 2012; Mudhoo, Garg, & Wang, 2012).

En el cuadro 4 se presenta las principales ventajas y desventajas de este proceso:

#### **Cuadro 4.**

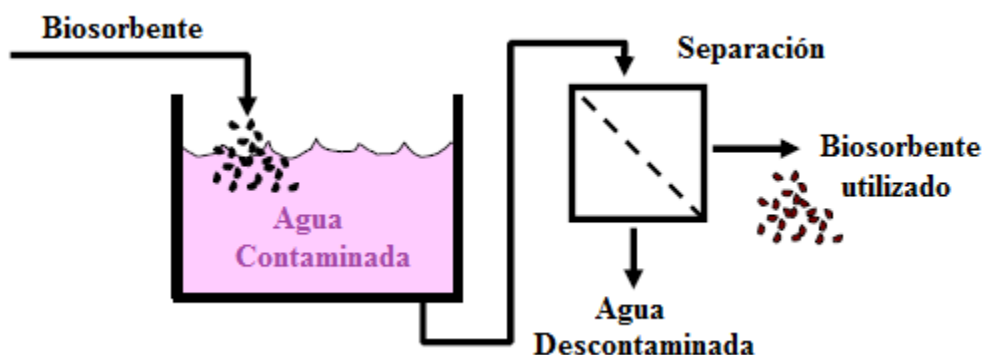
##### *Ventajas y desventajas del proceso de biosorción*

<b>PROCESO</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
Biosorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajo costo</li> <li>• Alta eficiencia</li> <li>• Minimización de lodos químicos y biológicos</li> <li>• No requiere nutrientes adicionales</li> <li>• Regeneración del biosorbente</li> <li>• Posibilidad de recuperación de metales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja estabilidad y resistencia de la biomasa</li> <li>• Deterioro sucesivo del biosorbente. Por lo cual, la eficiencia de eliminación disminuye con su uso</li> <li>• Problemas al aplicar este proceso a escala industrial</li> </ul>

*Fuente: (Ahalya, Ramachandra, & Kanamadi, 2003; Feng et al., 2011; Michalak, Chojnacka, & Witek-Krowiak, 2013; R. Oliveira, Palmieri, & Garcia, 2011)*

Este proceso implica una fase sólida (biosorbente, por lo general un material biológico) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene una especie disuelta para ser adsorbida (adsorbato, un ion metálico como: Cobre (Cu), plomo (Pb), zinc (Zn), entre otros). (Figura 2). Debido a la alta afinidad del biosorbente con el adsorbato, este es atraído y enlazado por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se establece el equilibrio entre cantidad de sólido-especies enlazadas de adsorbato y su porción remanente en la disolución. Mientras hay un predominio de moléculas de soluto (adsorbato) en la disolución, no lo hay en la partícula biosorbente. Este desequilibrio entre los dos entornos crea una fuerza impulsora para la especie

de soluto. Por lo tanto, los metales pesados se adsorben en la superficie de la biomasa, el biosorbente se va enriqueciendo con los iones metálicos del adsorbato (Alluri et al., 2007).



**Figura 2.** Representación esquemática del proceso de biosorción. *Fuente: (Hubbe, 2013).*

### 2.1.3.1 Mecanismos del proceso de biosorción

Factores como el número de sitios de enlace en el biosorbente, disponibilidad y accesibilidad de estos sitios, fuerza del enlace del contaminante y grupos funcionales presentes en el biosorbente son los que intervienen entre la unión de adsorbato y adsorbente (Gaur et al., 2014). Por lo cual se han postulado los siguientes mecanismos de biosorción que se llevan a cabo en este proceso:

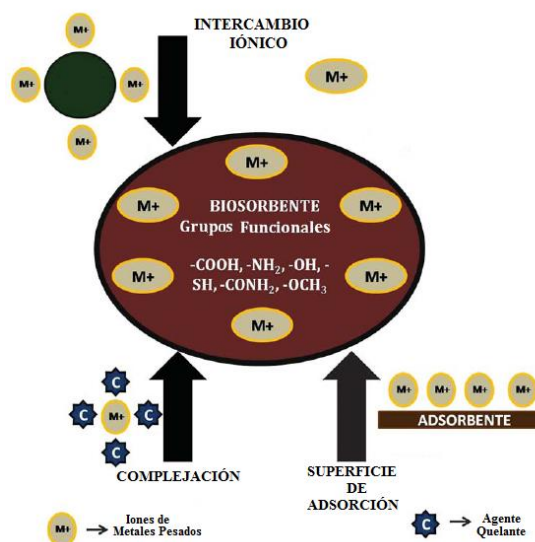
#### 2.1.3.1.1 Quimisorción

La quimisorción implica la formación de asociaciones químicas fuertes entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, se caracteriza por el intercambio de electrones y

generalmente es irreversible (Ashok & Vinod, 2016). Otras características que son útiles en el reconocimiento de la quimisorción incluyen los siguientes aspectos:

- Especificidad química.
- Dado que las moléculas adsorbidas están vinculados a la superficie por enlaces de valencia, por lo general ocupan determinados sitios de adsorción en la superficie y sólo se forma una capa de moléculas adsorbidas (adsorción monocapa).
- La energía de quimisorción es del mismo orden de magnitud que el cambio de energía en una reacción química entre un sólido y un líquido.

La figura 3 es una representación esquemática de los dos mecanismos de quimisorción que existen:



*Figura 3. Mecanismos de quimisorción. Fuente: (Gaur et al., 2014).*

a. **Intercambio iónico:** Es una reacción química estequiométrica y reversible en la que un ion en disolución se intercambia por un ion cargado de manera similar unido a una partícula sólida inmóvil (Srivastaba & Goyal, 2010). Los adsorbatos unidos por intercambio iónico a una superficie generalmente no pueden acumularse en más de una capa molecular debido a la especificidad del enlace que se forma entre el adsorbato y la superficie (Howe, Hand, Crittenden, Rhodes, & Tchobanoglous, 2012).

b. **Coordinación o quelación:** Un compuesto de coordinación es cualquier combinación de cationes o aniones con moléculas que contienen pares de electrones libres. La unión puede ser electrostática, covalente, o una combinación de ambos; el ion metálico se une coordinadamente a las moléculas orgánicas (Robalds, Naja, & Klavins, 2016; Srivastava & Goyal, 2010).

#### **2.1.3.1.2 Fisisorción**

Las moléculas se encuentran libres para moverse alrededor de la muestra. A medida que más moléculas se introducen en el sistema, las moléculas de adsorbato tienden a formar una capa delgada que cubre toda la superficie adsorbente. Algunas características, que son útiles en el reconocimiento fisisorción, incluyen los siguientes aspectos:

- Las moléculas de adsorbato se mantienen por las fuerzas de Van der Waals comparativamente más débiles, lo que resulta en menor energía de activación.
- El proceso es reversible puesto que la sustancia adsorbida se puede recuperar fácilmente a partir del adsorbente.



- La fisisorción puede extenderse más allá de una monocapa ya que las fuerzas físicas pueden operar a cualquier distancia dada.
- El proceso no es específico ya que implica las fuerzas de Van der Waals (Srivastaba & Goyal, 2010).

### **2.1.3.2 Selección y tipos de biomasa**

La elección de la biomasa es un factor importante que se debe tener en cuenta para la biosorción de metales. El tipo de biomasa se divide en dos categorías:

**Biomasa viva:** Que incluye bacterias (bacterias gram-positivas, bacterias gram-negativas y cianobacterias), hongos (moho, setas y hongos), algas (microalgas, macroalgas, algas marrones y algas rojas).

**Biomasa muerta:** Que incluye residuos industriales (desechos de fermentación, residuos de alimentos y bebidas, lodos activados, lodos anaerobios), residuos agrícolas (residuos vegetales y de frutas, cáscara de nuez, residuo de té, residuo de café, fibra de coco, cáscara de arroz, salvado de trigo, cascarilla de soja, entre otros), residuos naturales (residuos vegetales, corteza de árbol, malas hierbas, etc.) y otros biomateriales (materiales basados en quitosano, materiales a base de celulosa, entre otros) (Gaur et al., 2014).

Estos estudios han demostrado que para llevar a cabo el proceso de biosorción, la biomasa muerta es de mayor preferencia que la biomasa viva, puesto que este tipo de biomasa no requiere

ningún mantenimiento y suministro de nutrientes (Gadd, 2009; Salman et al., 2014; Siddiquee et al., 2015). Además, este tipo de biomasa puede ser obtenida fácilmente a partir de residuos que están compuestos por: hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, agua, hidrocarburos, y almidón, los cuales a su vez contienen gran variedad de grupos funcionales (Gaur et al., 2014).

La ventaja de trabajar con este tipo de biomasa es que sus residuos son amigables con el ambiente, se generan en gran escala, presentan un bajo costo y tienen una naturaleza renovable. Por lo cual, estos materiales son considerados potenciales para la preparación de adsorbentes convirtiéndoles en una opción viable para la remediación de aguas y agua residuales (Abdolali et al., 2014; Bailey, Olin, Bricka, & Adrian, 1999; Bhatnagar & Sillanpää, 2010; Jhonson, Jain, & Prasad, 2008; Mohammed, Shitu, Tadda, & Ngabura, 2014).

En el cuadro 5 se presenta un resumen con los principales residuos agrícolas usados para la remoción de diferentes metales pesados amparados en los procesos de biosorción. Estos materiales han sido utilizados en su forma natural o después de alguna modificación física o química.

**Cuadro 5.***Residuos agrícolas utilizados para la remoción de metales pesados*

<b>Biosorbente</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Referencia</b>
Caña de azúcar	Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	(E. Pehlivan, Cetin, & Yanık, 2006)
Cáscara de arroz	Cd <sup>2+</sup>	(Kumar & Bandyopadhyay, 2006)
Cáscara de banano	Cd <sup>2+</sup>	(Memon et al., 2008)
Cáscara de café	Cd <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	(W. E. Oliveira et al., 2008)
Cáscara de coco	Cd <sup>2+</sup>	(Pino, Souza de Mesquita, Torem, & Saavedra Pinto, 2006)
Cáscara de limón	Co <sup>2+</sup>	(Bhatnagar, Minocha, & Sillanpää, 2010)
Cáscara de naranja	Ni <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup>	(Ajmal, Rao, Ahmad, & Ahmad, 2000)
Cáscara de naranja modificada	Cu <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	(Sha, Xueyi, Ningchuan, & Qinghua, 2009)
Paja de cebada	Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup>	(Erol Pehlivan, Altun, & Parlayıcı, 2009)
Residuos de té	Pb <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	(Ahluwalia & Goyal, 2005)
Semilla de tamarindo	Cr <sup>6+</sup>	(Gupta & Babu, 2009)
Tallos de uva	Cu <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	(Villaescusa et al., 2004)

*Fuente: Esta investigación*

## **2.1.4 RESIDUO DE CAFÉ COMO AGENTE DE REMOCIÓN DE METALES**

### **PESADOS**

El café es una de las bebidas más populares a nivel mundial, donde Brasil es el líder mundial en la producción de café verde, seguido por Vietnam y Colombia. Anualmente se producen entre 6,7 a 7 millones de toneladas métricas de café (Gaur et al., 2014). Debido al alto consumo de esta bebida, se genera alrededor de 6 millones de toneladas de residuo de café (material residual obtenido después del tratamiento del polvo de café con agua caliente para la preparación de la bebida) por año (Ballesteros, Teixeira, & Mussatto, 2014).

En la actualidad, las pocas alternativas que se presentan para el aprovechamiento de los residuos junto a la falta de conciencia en la protección del ambiente provocan que estos desechos sean mal manejados y se conviertan en un problema de difícil control. Por lo cual, surge la importancia de estudiar procesos tendientes al aprovechamiento de residuos generados por el café o en general, como una alternativa sostenible para la remoción de contaminantes de aguas (Cury, Aguas, Martinez, Olivero, & Chams, 2017).

Estudios realizados con el residuo de café han demostrado que presenta gran eficacia en la remoción de metales pesados como:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  (W. E. Oliveira et al., 2008; Utomo & Hunter, 2006) a diferentes pH y temperaturas, capacidad de quelación debido a la presencia de sulfhidrilos y capacidad de intercambio catiónico debido a su contenido en sodio y calcio (Cubides, Ramírez, & Herney, 2014; D. Pujol et al., 2013; Seniunait, Vaiškunait, & V.Bolutien, 2014). Por lo cual, durante los últimos años el residuo de café ha venido cobrando importancia por sus propiedades adsorbentes.

Las ventajas de utilizar el residuo de café como biosorbente son:

- Al presentarse un alto consumo de la bebida de café se genera en gran escala el residuo.
- Al tratarse de un residuo doméstico se lo obtiene fácilmente y sin ningún costo económico adicional.
- Al no necesitar de un tratamiento complejo para que pueda actuar como biosorbente, lo hace ideal para su implementación como un prometedor sistema de remoción de metales pesados de matrices acuáticas simples o complejas (D. Pujol et al., 2013).

## **2.1.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA**

### **2.1.5.1 Técnicas Espectroscópicas**

#### **2.1.5.1.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)**

Convencionalmente, el equipo de espectroscopía infrarroja consiste en una fuente de radiación infrarroja, un monocromador y un detector. La radiación infrarroja producida de la fuente tiene un amplio rango de longitudes de onda. La radiación pasa a través de la muestra y el monocromador, donde la radiación es dispersada en sus constituyentes longitudes de onda. El detector entonces mide las intensidades de las diferentes longitudes de onda (Wen, 2015).

La espectroscopía IR proporciona información sobre las vibraciones de las especies atómicas y moleculares. Los átomos en las moléculas experimentan vibraciones como estiramiento (cambio en la longitud de enlace) y flexión (cambio en el ángulo de enlace). Cuando la radiación infrarroja interactúa con la molécula vibrante en una muestra, una parte de la radiación con

frecuencias iguales a las frecuencias de radiación es absorbida por la molécula. El análisis de la parte restante de la radiación transmitida a través de la muestra proporciona información sobre la estructura de la molécula (Wen, 2015).

Esta técnica es usada para caracterizar la superficie química de biomateriales debido a su versatilidad (aplicable a casi cualquier superficie), compatibilidad con las condiciones de alta y baja presión y su bajo costo en comparación con las técnicas que requieren condiciones de vacío (Wang & Chu, 2013). Además, permite determinar el mecanismo de unión en caso de eliminación de contaminantes mediante los procesos de adsorción ya que identifica los principales grupos funcionales responsables de la quelación química de la mayoría de los biomateriales (Pradier & Chabal, 2011; Simonescu, 2012; Srivastava & Goyal, 2010). Mediante esta técnica, se ha identificado en el residuo de café los principales grupos funcionales y los grupos que participan en la quelación después de realizado el proceso de biosorción (Azouaou, Sadaoui, Djaafri, & Mokaddem, 2010; Boonamnuayvitaya, Chaiya, Tanthapanichakoon, & Jarudilokkul, 2004; Bustamante, 2011; Cerino-Córdova et al., 2013; Dávila-Guzmán et al., 2013; Fiol, Escudero, & Villaescusa, 2008; Imessaoudene, Hanini, & Bouzidi, 2013; Pastrana & Mora, 2017).

#### **2.1.5.1.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-Vis)**

La espectroscopía UV-Vis se basa en el estudio de las transiciones que las moléculas que contienen electrones  $\pi$  o no enlazantes absorben energía de la luz ultravioleta o visible y pueden ser excitados a altos orbitales moleculares de anti-enlace.

La aplicación de esta técnica en biomateriales no está muy extendida porque la mayoría de los biomateriales no están en disolución, los coeficientes de extinción molar de algunos

biomateriales en una disolución son desconocidos y las curvas de calibración son difíciles de obtener. Por lo tanto, mediante esta técnica no es posible realizar una determinación estructural del biomaterial pero si es utilizada en biomateriales para obtener el espectro de absorbancia (Wang & Chu, 2013), donde es posible evidenciar la participación de los grupos funcionales en la coordinación con los iones metálicos mediante los cambios observados en las transiciones del espectro (Çanakci, Saribiyik, & Serín, 2014; Gebreyohannes, Chebude, & Raju, 2016; R. Haddad, Yousif, & Ahmed, 2013). También, es posible realizar un seguimiento de las disoluciones acuosas que contienen los metales pesados y determinar el porcentaje de remoción. Por lo cual, esta técnica puede ser utilizada para estudiar este tipo de disoluciones acuosas y en comparación con otras técnicas, es más económica y rentable para ser aplicada en pequeños laboratorios (Pastrana & Mora, 2017).

### **2.1.5.2 Otras técnicas de análisis**

#### **2.1.5.2.1 Índice de humificación (HI) (Relación $E_4/E_6$ )**

Las sustancias húmicas son materiales orgánicos naturales que representan una mezcla de componentes orgánicos relativamente pequeños, que forman estructuras supramoleculares unidas entre sí por fuerzas dispersivas como interacciones  $\pi - \pi$  y Van der Waals. Difieren en peso molecular, composición elemental, acidez y capacidad de intercambio catiónico. Se clasifican en tres grupos principales ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas. Los AH contienen hidroxifenoles, ácidos hidroxibenzoicos y otras estructuras aromáticas enlazadas con péptidos, compuestos amino y ácidos grasos; por su parte los AF contienen una variedad de ácidos fenólicos y benceno carboxílicos, los cuales tienen estructuras poliméricas estables. Estás

sustancias son utilizadas como adsorbentes de metales pesados y contaminantes (Fasurová & Pospíšilová, 2010). Una de las técnica empleadas para la caracterización de los AH y AF es la relación  $E_4/E_6$  (G. Haddad, El-Ali, & Halim, 2015). Esta técnica indica el grado de alifaticidad o aromaticidad de las sustancias húmicas (Reddy, Nagaraja, Punith, Police, & Dhumgond, 2014).

#### **2.1.5.2.2 Método de titulación de Boehm**

El método de Boehm estudia los grupos funcionales ácidos presentes en la superficie del biomaterial (G. Kyzas, 2012; W. E. Oliveira et al., 2008). Consiste en una neutralización selectiva de los grupos ácidos superficiales con diversas fortalezas, utilizando bases que tienen ácidos conjugados con un amplio rango de constantes de disociación ácida. Según Boehm, las propiedades ácidas de la superficie se derivan de la presencia de diferentes grupos en la superficie: grupos carboxilo, grupos lactónicos, enólicos y fenólicos. Estos grupos, puede diferenciarse por neutralización con disoluciones de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$  (George Z. Kyzas, Lazaridis, & Mitropoulos, 2012; Psareva et al., 2005).

Los valores obtenidos mediante la disolución de  $\text{NaOH}$ , corresponde a la concentración de los todos grupos ácidos: grupos carboxilo, fenólicos, lactónicos y enólicos. Los valores obtenidos mediante la disolución de  $\text{NaHCO}_3$  corresponden a la concentración de los grupos carboxilo. Los valores obtenidos mediante la disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , corresponde a la concentración de los grupos carboxilo, lactónicos y enólicos. La diferencia entre los valores de las disoluciones de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permite calcular la cantidad de los grupos fenólicos y la diferencia entre los valores de las disoluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  permite calcular la cantidad de los grupos lactónicos y enólicos (Liu, 2014; Psareva et al., 2005; D. Pujol et al., 2013).



### **2.1.5.3 Técnicas de Barrido**

#### **2.1.5.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La SEM es una técnica de microscopía electrónica mediante la cual se obtiene la imagen de la superficie por el escaneo enfocado de un haz de electrones sobre la superficie. Es una de las herramientas más comunes para estudiar la morfología de la superficie e identificar áreas que no se pueden resolver por microscopía óptica (Wang & Chu, 2013).

Esta técnica es uno de los métodos de usos múltiples para la caracterización de biomateriales. En esta técnica, un haz de electrones de energía relativamente baja de unos cientos eV a 50 keV pero con un tamaño de punto muy fino de  $\sim 5$  nm escanea a través de la superficie de la muestra. Una variedad de interacciones se produce durante la penetración y paso a través de la muestra que da lugar a la emisión de electrones y fotones de la muestra. Los tipos de electrones y fotones reflejados de la muestra se utilizan para la formación de imágenes y la caracterización. Los biomateriales pueden obtener imágenes con una resolución que se acerca a 0,3 nm a 30 keV utilizando una alta definición (Wang & Chu, 2013). Por lo tanto, la SEM es importante para cualquier investigación relacionada con las propiedades y comportamiento de los materiales que involucra su microestructura ya que proporciona información relacionada con la morfología, distribución de fases y diferencias de composición que ayudan en el establecimiento del proceso (Srivastaba & Goyal, 2010).

Esta técnica es utilizada para confirmar el fenómeno de biosorción; para ello, se debe registrar la micrografía de los biosorbentes no tratados (nativos) y tratados con iones metálicos. La comparación de las micrografías electrónicas de barrido de biosorbentes nativos y tratados indican agregación y reducción en el área de poro del biomaterial tratado confirmando el

fenómeno de biosorción (Srivastava & Goyal, 2010). Mediante esta técnica, se ha identificado en el residuo de café una morfología superficial compuesta por placas (Wu, Kuo, & Guan, 2015) y se ha estudiado cómo se ve afectada su superficie después de realizado el proceso de biosorción (Pastrana & Mora, 2017).

Generalmente, el equipo SEM se encuentra equipado con una espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS o EDX). Por lo tanto, la región de muestra evaluada mediante el análisis SEM, también se puede analizar mediante EDS para determinar la superficie química de este material. Este proceso, se basa en la detección e investigación de los rayos X liberados, los cuales llevan un valor energético único. Como la energía de los rayos X es característica de la estructura atómica del elemento desde el que se emite, al medir la cantidad y la energía de los rayos X emitidos desde la muestra, se puede determinar una composición elemental aproximada de la muestra.

La técnica combinada se conoce como SEM-EDS (Gazulla, Rodrigo, Blasco, & Orduña, 2013; Wang & Chu, 2013). Mediante esta técnica, se ha identificado en el residuo de café la presencia de los metales removidos, metales traza (Fiol et al., 2008) y oxígeno, carbono y otros elementos (George Z. Kyzas et al., 2012).

#### **2.1.5.3.2 Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Para determinar el área superficial, se lleva a cabo el análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K. La isoterma experimental es ajustada mediante el modelo desarrollado por

Brunauer, Emmett y Teller. El modelo para la isoterma BET utiliza la energía de unión entre el adsorbato y la superficie para la primera monocapa tomada como igual al calor isostérico de adsorción y una segunda energía de enlace para la adsorción de todas las monocapas subsiguientes que se toma como igual al calor molar de condensación (Tan et al., 2012).

El análisis usando el modelo BET permite la determinación del área superficial, volumen de poros y distribución de meso y microporos (Dotto, Campana, & Almeida, 2017). Con la ayuda de un equipo con procesador de datos incorporado, se realiza la medición de la cantidad de moléculas de N<sub>2</sub> adsorbidas sobre la muestra utilizando métodos de flujo cruzado gravimétricos, volumétricos o dinámicos (Tan et al., 2012).

En los biomateriales, a medida que las partículas se hacen más pequeñas, la proporción de átomos que se encuentran en la superficie aumenta con relación a la proporción dentro de su tamaño. Por lo tanto, la caracterización de las superficies y las interfaces son muy importantes para los biomateriales (Sampath Kumar, 2013). Aunque los biomateriales presentan un área superficial relativamente baja, son considerados como un biosorbente eficiente y selectivo (Klapiszewski et al., 2013) a pesar de que la adsorción física requiere áreas superficiales altas (Chakraborty, Saha, Ng, Koyama, & Srinivasan, 2009; Thommes, Guillet, & Cychosz, 2015). Por lo cual, la biosorción se da como un proceso químico (Pastrana & Mora, 2017; Roach, Eglin, Rohde, & Perry, 2007) . Mediante esta técnica, se ha identificado en el residuo de café una fracción de mesoporos (Boonamnuyvitaya et al., 2004) y un área superficial pequeña (Dávila-Guzmán et al., 2013; George Z. Kyzas et al., 2012; Pastrana & Mora, 2017; Wu et al., 2015).

## 2.2 ANTECEDENTES

Boonamnuyvitaya et al (2004), investigaron la preparación y utilización de residuos de café unidos con arcilla como adsorbente (denominado CC-adsorbente) sobre iones de  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en disolución. En el estudio preliminar sobre la adsorción de estos iones metálicos, se investigó factores como: La temperatura de pirólisis, la relación en peso del residuo de café con la arcilla y el tamaño de partícula. Se realizó la caracterización de la muestra mediante espectroscopía IR, potencial zeta y análisis BET. Se encontró que la temperatura de pirólisis adecuada era de 500 °C, la relación en peso de residuos de café con arcilla era 80:20 y el diámetro de tamaño de partícula era 4 mm. Bajo estas condiciones, se determinó la capacidad de adsorción del CC-adsorbente mediante el modelo isotérmico de Langmuir. La adsorción aumentó en el orden de  $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . La espectroscopía IR muestra que los grupos funcionales principales presentes eran los grupos hidroxilo, carboxilo y amino, el estudio del potencial eléctrico mostró que el CC-adsorbente exhibía una carga negativa que era favorable para atraer el ion metálico y el área superficial 2,57 m<sup>2</sup>/g obtenida mediante el análisis BET indicó que la alta fracción de mesoporos en el CC-adsorbente contribuía a la capacidad de adsorción (Boonamnuyvitaya et al., 2004).

Utomo y Hunter (2006), investigaron el uso del residuo de café como una alternativa económica para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados. En este estudio analizaron la capacidad adsorbente de este residuo sobre iones de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Se encontró que la capacidad adsorbente es muy buena en un amplio intervalo de pH de 4 – 10 y que la desorción en medio ácido de los metales no mostraba una disminución significativa en su capacidad adsorbente lo que lo califica para reutilización (Utomo & Hunter, 2006).

Fiol et al (2008), investigaron el uso del residuo de café molido como biosorbente de  $\text{Cr}^{6+}$  en disolución acuosa. El procedimiento de adsorción consistió en agitar 0,1 g del residuo de café con 15 mL de solución de  $\text{Cr}^{6+}$  a 30 rpm. Se realizó la caracterización de la muestra mediante análisis porosimétrico, análisis elemental, determinación del punto de carga cero, análisis de microscopía electrónica de barrido- espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Se encontró que la adsorción máxima se producía a un pH inicial 3,0, que el valor máximo de adsorción de Langmuir fue 10,2 mg  $\text{Cr}^{6+}$ /g en los residuos, que el sorbente es capaz de reducir el cromo hexavalente a su forma trivalente, un porcentaje de adsorción de 68,5 % de  $\text{Cr}^{6+}$  y 31,5 % de  $\text{Cr}^{3+}$ , que una disolución de NaOH 1 M era el agente de desorción más eficaz y que después de 24 horas en contacto el 42 % de cromo total se desorbe en ambos estados de oxidación hexavalente y trivalente. El análisis porosimétrico indicó que presentaba un área de superficie de 7,5 m<sup>2</sup>/g, un radio medio de poros de 20,67 micron y una porosidad total de 69,75 %, el análisis elemental 57,50 % C, 7,39 % H, 2,06 % N y <0,3 % S, la determinación del punto de carga cero fue encontrado a pH 3,9, mediante el análisis SEM-EDS se confirmó la presencia de cromo y el análisis por FTIR-ATR permitió observar las bandas características de la celulosa y lignina e indicó que ambas unidades estaban involucradas en la adsorción de  $\text{Cr}^{6+}$  debido a la modificación que se observó en los espectros. Se concluyó que el residuo de café tiene la ventaja de convertir el  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  que es menos tóxico, de manera, que este residuo puede ser utilizado para la eliminación de cromo de aguas residuales a través de un proceso rentable, económico y ecológico (Fiol et al., 2008).

Escudero et al (2008), investigaron el uso del residuo de café y de tallos de uva como biosorbentes de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  de una disolución acuosa en presencia y ausencia del agente quelante

EDTA. Se investigó efectos del pH, relación molar metal-EDTA y cinética en función de la concentración del adsorbente y equilibrio de adsorción. Se encontró que la adsorción de metal dependía del pH, alcanzando un valor máximo a pH 5,5, que el agente quelante EDTA reducía drásticamente la adsorción de metal, alcanzando la inhibición total de la captación de ambos metales cuando la relación molar metal: ligante era 1:1, los modelos de Langmuir y Freundlich describieron las isotermas de adsorción. Se concluyó, que los tallos de uva presentaron mayor capacidad de adsorción de cobre y níquel que los residuos de café en ausencia y en presencia de EDTA, pero la adsorción en los residuos de café se vio menos afectada por la presencia del agente quelante (Escudero, Gabaldón, Marzal, & Villaescusa, 2008).

Prabhakaran et al (2009), investigaron el uso de residuos de té y café para la eliminación de  $\text{Cr}^{6+}$  de una disolución acuosa. Se identificó que el mecanismo de eliminación se genera mediante la reacción de reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , seguido de la adsorción de  $\text{Cr}^{3+}$ . Se encontró que los compuestos fenólicos de los residuos de té y café sirven como grupos donadores de electrones para la reducción rápida de  $\text{Cr}^{6+}$ . Los ensayos de pH revelaron que la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  por el residuo de té y café era independiente del pH, mientras que la adsorción de  $\text{Cr}^{3+}$  era fuertemente dependiente del pH. La isoterma de los residuos de té y café presentó una adsorción máxima a pH 4 de 44,9 y 39,0 mg/g, respectivamente. Entre los dos modelos isotérmicos (Langmuir y Toth), el modelo de Toth describió mejor las isotermas de biosorción de cromo con coeficientes de correlación altos y bajo porcentaje de valores de error. Se concluyó que los residuos de té y café son dos reductores eficientes y que sirven como biosorbentes para la eliminación de cromo hexavalente de una disolución acuosa (Prabhakaran, Vijayaraghavan, & Balasubramanian, 2009).

Azouaou et al (2010), investigaron el uso de residuo de café en la eliminación de cadmio de una disolución acuosa. Se realizó experimentos cinéticos y de equilibrio por lotes con el fin de estudiar los efectos del tiempo de contacto (120 min), la cantidad de adsorbente (9 g), pH inicial (7), tamaño de partícula entre 225-800  $\mu\text{m}$ , concentración inicial de cadmio (15,65 mg/g) y la temperatura (20 °C). La caracterización del residuo fue realizada mediante SEM-EDS, fluorescencia de rayos X (FRX), DRX y análisis por FTIR. También, se realizó un estudio termodinámico, de equilibrio mediante tres modelos de isoterma de adsorción Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich y cinético mediante modelos cinéticos de primer y segundo orden. El análisis SEM-EDS mostró que el residuo de café contenía una estructura porosa y homogénea con poros profundos, también indicó principalmente la presencia de oxígeno (58,59 %) y carbono (33,75 %) y la presencia de algunos heteroátomos como K, Na y Si, el análisis FRX confirmó la presencia de los elementos Ca, Na, Mg, Al, P, S y K, el análisis DRX indicó la presencia de potasio, calcio y fosfato y el análisis por FTIR indicó que los grupos ácidos, carboxilo e hidroxilo, son contribuidores predominantes en la adsorción de iones metálicos. El estudio termodinámico reveló que el proceso fue exotérmico. De los tres modelos, la isoterma de Langmuir proporcionó la mejor correlación para la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en el residuo de café y se observó que la adsorción era de naturaleza física y favorable con una capacidad de adsorción de 15,65 mg/g. Se concluyó que el tamaño de partícula no tenía ningún efecto en la eliminación de cadmio y que este proceso es una función de la concentración de adsorbente, pH, concentración de iones metálicos y temperatura (Azouaou et al., 2010).

Bustamante (2011), estudio el proceso de adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando residuos de café (RC) modificados con ácido cítrico (0,6 M) y sin modificar. Se realizó la caracterización del residuo mediante espectroscopía IR, titulaciones potenciométricas y punto de carga cero. La

capacidad de adsorción de los RC modificados fue de 158,73 mg Pb/g y 97,10 mg Cu/g, los cuales fueron 3,1 y 8,2 veces superiores a los valores obtenidos con los RC sin modificar. Los análisis por espectroscopía IR y titulaciones potenciométricas indicaron la incorporación de grupos carboxílicos en el residuo de café modificado y el punto de carga cero del RC sin modificar presentó un pH 5,5, mientras que el RC modificado presentó un pH 2,8, valor atribuido al incremento en la cantidad de grupos carboxílicos. Se concluyó la factibilidad de utilizar RC modificados con AC 0,6 M como adsorbentes de metales pesados, debido a la alta capacidad de adsorción que se obtiene gracias al aumento de los grupos carboxílicos, su bajo costo y alta disponibilidad (Bustamante, 2011).

Kyzas (2012), utilizó dos tipos de residuos de café: Residuos de café sin tratar (UCR) y residuos de café tratados con una disolución de formaldehído (TCR) como adsorbentes de bajo costo para la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ . Se evaluó el efecto de tiempo de contacto, concentración inicial de metal, radio de agitación y pH. Se realizó la caracterización del residuo mediante el análisis SEM-EDS, punto de carga cero, método de Boehm y análisis BET. En esta investigación, se determinó que, a pH bajos, los porcentajes de adsorción son bajos tanto para UCR como para TCR y se encontró que el pH óptimo de adsorción es 5, pues por encima de este valor el cobre empieza a precipitar en forma de hidróxido insoluble y el cromo a pH inferiores se hidroliza en forma de especies aniónicas por lo cual requeriría una superficie de adsorción cargada positivamente para realizar una remoción eficiente. Se determinó que la velocidad de agitación óptima para la adsorción era de 140 rpm y que el pH óptimo para la desorción era pH 2 y que después de 10 ciclos de adsorción-desorción, el porcentaje de adsorción se ve disminuido solamente en un 7 % para ambos tipos de residuos y de iones. El análisis SEM-EDS indicó principalmente la presencia de oxígeno 64,11 %, carbono 30,59 % y variedad de elementos (K,



Na, Mg, P y S) 5,30 %, el punto de carga cero presentó un pH 3,4, de acuerdo con el método de Boehm, los grupos funcionales en la superficie del residuo fueron carboxilo 0,97 mmol/g, básico 0,93 mmol/g, fenólico 0,14 mmol/g y lactónico 0,11 mmol/g y el análisis BET indicó que presentaba un área superficial de 2,3 m<sup>2</sup>/g (G. Kyzas, 2012).

Imessaoudene et al (2013), llevaron a cabo una serie de experimentos para evaluar la capacidad de adsorción de estroncio mediante el residuo de café en medio acuoso. Se evaluó la adsorción de Sr<sup>2+</sup> en función de tiempo de contacto, cantidad de adsorbente, pH, tamaño de partícula 100-140, 140-200, 200-400, 400-630 y 630-900 µm, velocidad de agitación y temperatura. Además, se realizó un estudio cinético, termodinámico y análisis FTIR. La adsorción máxima (84 %) se presentó en un intervalo de pH de 5 – 8 a una temperatura entre 283 y 333 °K. El estudio cinético indicó que la adsorción de Sr<sup>2+</sup> se adaptó al modelo de reacción de segundo orden y la isoterma de adsorción fue interpretada por el modelo de Langmuir. El estudio termodinámico reveló que el proceso fue espontáneo, exotérmico y mediante adsorción física consolidada por: el aspecto rápido de adsorción, una adsorción favorecida a bajas temperaturas, baja energía de activación y el efecto de la velocidad de agitación en el proceso. El análisis FTIR indicó que la presencia de los grupos carboxilo y amino en la superficie del residuo de café fueron importantes en este proceso. Se concluyó que en el proceso de adsorción el efecto de tamaño de las partículas no fue muy importante y que la velocidad de agitación influyó en el tiempo de equilibrio (Imessaoudene et al., 2013).

Dávila et al (2013), investigaron el uso de residuo de café como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de Cu<sup>2+</sup>. Se estudió la cinética de biosorción del residuo de café a diferentes concentraciones de adsorbato (0,1-1,0 mM) y velocidades de agitación (de 100-400/min). Se realizó la caracterización del residuo mediante contenido de cenizas, análisis elemental, análisis

BET, espectroscopía FTIR y titulación potenciométrica. Se encontró que la adsorción máxima (0,214 mmol/g) se producía a concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  (1,0 mM) y a 400 min y que la velocidad de agitación fue un factor determinante para la resistencia de transferencia de masa externa a 100 rpm. El contenido de cenizas fue 2 %, el análisis elemental 48,1 % C, 38,9 % O, 10,8 % H y 2,2 % N, el análisis BET indicó un área de superficie de  $0,35 \text{ m}^2/\text{g}$ , la espectroscopía FTIR indicó que los grupos carboxilo e hidroxilo en el residuo de café podían ser los grupos funcionales activos para adsorber cobre y la titulación potenciométrica indicó 0,23 meq/g de grupos carboxilo y 0,52 meq/g de grupos hidroxilo. Se concluyó que la biosorción de iones cobre en SCG está relacionada principalmente con la liberación de calcio e hidrógeno, lo cuales sugieren que el rendimiento de biosorción del residuo de café se puede atribuir a un mecanismo de intercambio iónico con iones de calcio e hidrógeno los cuales neutralizan los grupos carboxilo e hidroxilo de la biomasa (Dávila-Guzmán et al., 2013).

Kyzas et al (2013), realizaron un estudio utilizando residuos de café como adsorbentes de bajo costo para la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  desde disoluciones acuosas. Los porcentajes de remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  fueron: A pH 2 de 15 %, después de pH 3 de 60 % y a pH 5 de 76 %; a partir de este valor el porcentaje de remoción se mantuvo casi constante, sin embargo, no se realizaron estudios en el intervalo de pH de 5-8 ya que en este intervalo predominan los fenómenos de precipitación e hidrólisis. Por otra parte, los experimentos de desorción mostraron un porcentaje de desorción de 94 % cuando los ensayos se hacen en medios altamente ácidos (pH 2) mientras que en condiciones alcalinas el porcentaje de desorción es de 21 %. Se encontró además que el porcentaje de adsorción se ve disminuido en un 6 % después de 10 ciclos de adsorción-desorción. Se concluyó que el residuo de café es una alternativa económica y reutilizable para la remoción de iones metálicos (G. Z. Kyzas, Bikiaris, Kostoglou, & Lazaridis, 2013).

Pujol et al (2013), analizaron la adsorción de metales como  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  sobre residuos de café. Los estudios de equilibrio se llevaron a cabo en mezclas binarias en las que las concentraciones de  $\text{Cr}^{6+}$  y el segundo ion metálico variaron entre 0,5 y 12 mM y 0,5 y 8 mM respectivamente. Se observó un efecto sinérgico de un ion metálico al otro en todas las mezclas binarias estudiadas y el papel de los protones tanto en la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  como en los procesos de adsorción de iones metálicos y la formación de nuevos sitios activos en el biosorbente como consecuencia de la reacción redox. Debido a ello, se desarrolló un modelo de adsorción sinérgico de múltiples componentes basado en modelos de isoterma de Sips y Langmuir para describir el efecto cooperativo entre los componentes de mezclas binarias  $\text{Cr}^{6+}$  - $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  - $\text{Ni}^{2+}$ . El modelo propuesto se ajustó con éxito a los datos experimentales (David Pujol et al., 2013).

Agwaramgbo et al (2013), evaluaron la capacidad de carbón, residuos de café y té, hueso de pescado y cafeína para eliminar plomo de disoluciones acuosas contaminadas. Se encontró que el orden de eliminación de plomo en una disolución de 1,300 ppm era: Carbón (100 %) > Té (97 %) > Café molido (88 %) > Café Instantáneo (83,5 %) > Granos de café (82 %) > hueso de pescado (76 %) > Cafeína (1,3 %). Estos resultados demostraron claramente que no todos los biomateriales sólidos pueden adsorber plomo y que la cafeína, un componente de café y té no participa en la eliminación del plomo a partir de disoluciones contaminadas (Agwaramgbo, Lathan, Edwards, & Nunez, 2013).

Cerino et al (2013), estudiaron residuos de café sin modificar y modificados con disoluciones de ácido cítrico (0,1 y 0,6 M) para eliminar  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de disoluciones acuosas a 30 °C y pH entre 3-4 para Pb y 4-5 para Cu en sistemas por lotes. Se realizó la caracterización del residuo mediante espectroscopía ATR-FTIR, titulación potenciométrica y punto de carga cero. Los residuos de café tratados con ácido cítrico 0,6 M, lograron una capacidad de adsorción

máxima de 0,77 y 1,53 mmol/g para el  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Mientras los residuos de café sin modificar solamente alcanzaron una adsorción de 0,24 y 0,19 mmol/g de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. La desorción de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  alcanzó alrededor del 70 % utilizando HCl 0,1 N para los residuos de café modificados y sin modificar. Los resultados de espectroscopía ATR-FTIR y titulación potenciométrica mostraron que la modificación química del residuo de café condujo a un aumento en la cantidad de grupos carboxílicos y una disminución en el punto de carga cero sobre la superficie del biosorbente. Se concluyó que los iones de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  fueron adsorbidos sobre todo en los grupos carboxílicos del residuo de café modificado y que estos metales pueden ser cambiados por los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  durante la adsorción en el residuo de café sin modificar (Cerino-Córdova et al., 2013).

Cubides et al (2014), estudiaron el proceso de adsorción de  $\text{Cr}^{6+}$  en 3 diferentes adsorbentes: Carbón activado comercial, carbón activado preparado a partir de residuos de café y los residuos de café. Se trabajó con disoluciones acuosas de dicromato de potasio en concentraciones de 5  $\mu\text{g/mL}$  y diferentes dosificaciones de residuo de café, se llegaron a obtener adsorciones superiores al 95 % de  $\text{Cr}^{6+}$ . Para la realización de la cinética de adsorción se realizaron ensayos a una temperatura de 36 °C y pH de 1,6 con concentraciones entre 0 a 1 M de disolución de  $\text{Cr}^{6+}$  y entre 0,01- 4 % en peso del residuo de café tomando pequeñas alícuotas a diferente tiempo. La adsorción de cromo con residuos de café se ajustó a un modelo de Freundlich y a una cinética de segundo orden. Se concluyó que el proceso de adsorción usando este tipo de sólidos presenta potencial para tratar las aguas residuales del proceso de curtido, ya que elimina gran parte del  $\text{Cr}^{6+}$  presente en pequeñas cantidades con un buen tiempo de contacto y una temperatura de 36 °C (Cubides et al., 2014).

Wu et al (2015), estudiaron el uso de residuo de café sin tratamiento (UCR) para remover  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . Se determinó el efecto de pH (3 y 5) de la disolución, concentración de iones metálicos (20 mg/L y 80 mg/L) y la concentración de UCR (1 g/L y 2 g/L). Se realizó la caracterización del residuo mediante análisis SEM, análisis BET y punto de carga cero. Se encontró que el porcentaje de remoción de los iones metálicos aumentaba con el incremento de la cantidad de UCR (2 g/L) y el aumento de pH (5) de la solución y que disminuía cuando se aumentaba la concentración de los iones metálicos (80 mg/L). Como resultados obtuvieron un porcentaje de adsorción de 96 % para  $Pb^{2+}$  y un 44 % para  $Zn^{2+}$ . El análisis SEM reportó que UCR presentaba una morfología superficial compuesta de placas, el análisis BET reportó un área superficial de  $0,19 \text{ m}^2/\text{g}$  y el punto de carga fue encontrado a un pH de 3,9 (Wu et al., 2015).

Pastrana y Mora (2017), evaluaron la capacidad de adsorción que tiene el residuo de café molido en la remoción de  $Hg^{2+}$  en una matriz acuosa mediante la investigación de los factores asociados al proceso de adsorción (pH, temperatura, concentración del metal y tiempo de contacto). Se encontró que a pH 7, temperatura  $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , concentración de mercurio 78,84 mg/L y 70 min de reacción, se presentaba el máximo porcentaje de remoción 97 % (Pastrana & Mora, 2017).

## 2.3 MARCO LEGAL

### Marco legal nacional

Ley 99 de 1993:

Se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Donde se propuso un límite máximo permisible de concentración de 0,05 mg/L (cobre).

Decreto 1753 de 1994:

Reglamenta las licencias ambientales, es competencia de las Corporaciones Autónomas Regionales otorgar la licencia ambiental para la construcción y operación de sistemas de manejo, tratamiento y disposición final de residuos sólidos y desechos industriales, domésticos y peligrosos, que adelanten las entidades territoriales bajo su jurisdicción.

Resolución 01164 del 2002:

Por la cual se adopta el Manual de Procedimientos para la Gestión Integral de los residuos hospitalarios y similares.

Decreto 4741 de 2005:

Por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral.

Boletín Técnico N° 29 del 2006:

A través de los sistemas modulares del tratamiento anaerobio, cenicafé descontamina las aguas residuales generadas en el lavado del café y originadas en beneficiaderos húmedos donde se retira el mucílago o baba del café por el método de fermentación natural.

Ley 1252 del 2008:

Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los residuos y desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones.

Resolución 1297 del 2010:

Por medio del cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se dictan otras disposiciones.

Decreto 351 del 2014:

Por el cual se reglamenta la gestión integral de los residuos generados en la atención en salud y otras actividades.

Resolución 0631 del 2015:

Se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Donde se propuso un límite máximo permisible de concentración de 1 mg/L (cobre).

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1 RECOLECCIÓN DEL MATERIAL**

El material de estudio, residuo de café se recolectó de diferentes fuentes como cafeterías y hogares siendo una muestra de procedencia heterogénea.

#### **3.2 LAVADO Y SECADO DEL MATERIAL**

Se realizó cuatro lavados. Primero se lavó dos veces con agua potable hervida a temperatura de ebullición y posteriormente se lavó dos veces con agua destilada a temperatura de ebullición. Finalmente, el residuo se secó en una estufa a 105 °C por 24 horas.

#### **3.3 TAMIZADO DEL MATERIAL**

Se procedió a realizar el proceso de tamizaje manual secuencial en tamices organizados de mayor a menor tamaño de poro de arriba hacia abajo partiendo del tamiz con número de malla 80 que permitió obtener residuo de café en un rango de tamaño de partícula  $180\ \mu\text{m} > dp > 125\ \mu\text{m}$  denominado A; un tamiz de número de malla 120 que permitió obtener residuo de café en un rango de tamaño  $125\ \mu\text{m} > dp > 53\ \mu\text{m}$  denominado B y un tamiz con número de malla 270 que permitió obtener residuo de café en un rango de tamaño  $< 53\ \mu\text{m}$  denominado C.

#### **3.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA**

Las siguientes pruebas de caracterización fisicoquímica se realizaron para los tres rangos de tamaño de partícula del residuo de café previo al proceso de biosorción por triplicado.



### 3.4.1 pH

Se determinó en un extracto del residuo de café en agua tipo II manteniendo una relación 1:15 (p/v) tal como se reporta en la literatura. La suspensión se dejó en reposo por 30 min, una vez transcurrido este tiempo se agitó vigorosamente la suspensión y finalmente se procedió a leer el pH (Zamudio & González, 2006).

### 3.4.2 Conductividad

Se determinó en un extracto del residuo de café en agua tipo II manteniendo una relación 1:5 (p/v). La suspensión se agitó por 30 min y se dejó en reposo por 14 h. Una vez transcurrido este tiempo, se agitó de nuevo por 15 min y finalmente se procedió a leer la conductividad (Zamudio & González, 2006). Se realizó una corrección de temperatura mediante la ecuación 1:

$$K_{25} = F_{25(T)} - K_T \quad (1)$$

donde  $K_{25}$  es la temperatura de conductividad corregida;  $F_{25(T)}$  es el factor de corrección de temperatura a 25 °C y  $K_T$  es la conductividad a temperatura.

### 3.4.3 Densidad aparente

El método se basó en la cuantificación de la masa del residuo de café depositado libremente por unidad de volumen, en una probeta de 10 mL. Para ello, se secó el residuo de café a 105 °C por 24h, una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar en un desecador. Posteriormente, se pesó la probeta vacía y se registró el dato. Enseguida, se dejó caer libremente una cantidad de

residuo de café suficiente para obtener una lectura cercana a 2 mL, se pesó y se registró el dato.

Este procedimiento se realizó 2 veces más, es decir, hasta los 6 mL (ICONTEC, 2011).

$$\text{Densidad aparente} = \frac{(W_2 - W_1)}{V} \quad (2)$$

donde  $W_2$  es el peso de la probeta + Residuo de café (g);  $W_1$  es el peso de la probeta vacía (g) y  $V$  es el volumen (mL).

### 3.4.4 Porcentaje de humedad

Se pesó crisol más tapa y se registró el dato. Enseguida, se adicionó 5 g del residuo de café y se secó durante la noche a 105 °C sin tapar completamente el crisol para asegurar la eliminación completa de la humedad y obtener un peso constante. Posteriormente se dejó enfriar el crisol dentro de la estufa por 2 h. Una vez transcurrido este tiempo, se tapó el crisol, se retiró del horno, se pesó y se registró el dato (Zamudio & González, 2006). El porcentaje de humedad se calculó mediante la ecuación 3:

$$P_w(\%) = \frac{(P_{mh} - P_c) - (P_{ms} - P_c)}{(P_{ms} - P_c)} \times 100 \quad (3)$$

donde  $P_w$  es el porcentaje de humedad;  $P_{mh}$  es el peso de la muestra + Peso del crisol antes del procedimiento (g);  $P_{ms}$  es el peso de la muestra + Peso del crisol después del procedimiento (g) y  $P_{mh}$  es el peso del crisol con la tapa (g).

### 3.4.5 Contenido de cenizas

Se adicionó al crisol 0,1 g del residuo de café, se pesó y se registró el dato. Posteriormente se calcinó la muestra a 750 °C durante 3 horas, transcurrido este tiempo, se dejó enfriar en el desecador, se pesó y se registró el dato (ICONTEC, 2011). El contenido de cenizas se calculó mediante la ecuación 4:

$$\% \text{ Cenizas} = \left( \frac{P_f}{P_i} \times 100 \right) \left( \frac{100 - P_w}{100} \right) \quad (4)$$

donde  $P_f$  es el peso final (g);  $P_i$  es el peso inicial (g) y  $P_w$  es el porcentaje de humedad (%).

### 3.4.6 Capacidad de retención de agua (porcentaje de saturación)

Se adicionó lentamente agua tipo II a 2 g de residuo de café, se mezcló continuamente hasta que se alcanzó el punto de saturación y se registró el volumen adicionado (ICONTEC, 2011). El porcentaje de saturación se calculó mediante la ecuación 5:

$$\% \text{ Saturación} = \frac{(A \times 100)}{W_m} \times \frac{(100 - P_w)}{100} \quad (5)$$

donde A es el volumen de agua utilizado para alcanzar el punto de saturación (mL);  $W_m$  es el peso del residuo de café (g) y  $P_w$  es el porcentaje de humedad (%).

### 3.4.7 Índice de humificación (HI) (Relación E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>)

La extracción de los ácidos húmicos y fúlvicos se realizó con NaOH (0,1 M) en proporción 1:10 muestra: disolvente. La suspensión se agitó manualmente y se dejó en reposo por 24 h, transcurrido este tiempo, se centrifugó a 5500 rpm en el equipo universal 320 HETTICH por 30 min y se guardó el sobrenadante. Posteriormente, se adicionó al precipitado 10 mL de NaOH (0,1 M) y se agitó manualmente hasta su desprendimiento y re suspensión, se dejó en reposo por 1 h. Transcurrido este tiempo, se centrifugó a 5500 rpm por 30 min y se guardó el sobrenadante junto con el anterior.

Una vez realizado este procedimiento, se adicionó al sobrenadante unas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M) y se ajustó su pH hasta 1, se dejó decantar por 18 h y se filtró a vacío utilizando un filtro de membrana de 0,45 µm, se recogió el filtrado (ácidos fúlvicos) y se aforó hasta 50 mL. Posteriormente, se realizó lavados al filtro de membrana con NaOH (0,1 M), se recogió el filtrado (ácidos húmicos) y se aforó hasta 50 mL.

La relación entre la cantidad de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos se determinó mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible en el equipo 1200 Vis Spectrophotometer UNICO. Para ello, se tomó 1 mL de cada una de las disoluciones mencionadas anteriormente y se aforó hasta 10 mL con NaHCO<sub>3</sub> (0,05 M). Finalmente, se midió la absorbancia de cada disolución a longitudes de 465 nm (E<sub>4</sub>) y a 665 nm (E<sub>6</sub>) (Aparna, Saritha, Himabindu, & Anjaneyulu, 2008). El índice de humificación se calculó mediante la ecuación 6:

$$HI = \frac{E_4}{E_6} \quad (6)$$

donde HI es el índice de humificación;  $E_4$  es el valor de la absorbancia a 465 nm y  $E_6$  es el valor de la absorbancia a 665 nm.

### 3.4.8 Método de titulación de Boehm

Para determinar la cantidad de los grupos funcionales ácidos presentes en la superficie del residuo de café, se adicionó 1 g del residuo de café a 0,1 L de cada una de las siguientes disoluciones:  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 M),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 M) y  $\text{NaOH}$  (0,1 M). Posteriormente, se agitó por 48 h cada una de las disoluciones y se filtró. Se tomó 0,01 L de cada uno de los filtrados obtenidos y se tituló con ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  0,1 M hasta un pH de 4,3 (Psareva et al., 2005). La cantidad de estos grupos ácidos se calculó mediante la ecuación 7:

$$q = \frac{V(C_o - C_{eq})}{m} \quad (7)$$

donde  $q$  es la cantidad del grupo ácido superficial (mmol/g);  $C_o$  es la concentración de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{NaOH}$  (mmol/L);  $C_{eq}$  es la concentración de equilibrio de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{NaOH}$  (mmol/L) obtenida por la titulación;  $V$  es el volumen de la disolución inicial (en este caso 0.03 L) y  $m$  es la masa del residuo de café (0.3 g).

### 3.4.9 Identificación de los grupos funcionales por IR

Se secó 1 g del residuo de café por 3 h a 105 °C, se dejó enfriar en desecador y finalmente se procedió a tomar el espectro IR mediante el método de la pastilla de KBr. Para preparar la pastilla, se trituro 2 mg de residuo de café con 3 mg de KBr por 2 min. Estos análisis fueron

realizados en el equipo IRTracer-100 del grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis de la Universidad de Nariño.

#### **3.4.10 Identificación de los grupos funcionales por Uv-Vis**

Se adicionó 0,2 g del residuo de café a 0,2 L de agua tipo II. Posteriormente, se agitó por 2 h y se filtró. Finalmente, se tomó el filtrado y se procedió a tomar el espectro UV-VIS en el rango entre 200-800 nm en el equipo Spectroquant Prove 300 del grupo de investigación en productos de importancia biológica de la Universidad de Nariño.

### **3.5 ANÁLISIS TEXTURAL Y MORFOLÓGICO DEL RESIDUO DE CAFÉ**

#### **3.5.1 Análisis textural (área superficial)**

El análisis textural del residuo de café se llevó a cabo en el equipo 3-Flex sobre muestras con un pretratamiento que consistió en un calentamiento hasta 90 °C a una rampa de 10 °C/min durante una hora a vacío y posteriormente un calentamiento hasta 250 °C a una rampa 10 °C/min en atmosfera de N<sub>2</sub> durante 8 h. Se midieron isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K y el área superficial se obtuvo mediante el modelo Brunauer-Emmet- Teller (BET). Estos análisis fueron realizados en el equipo 3-Flex del grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis de la Universidad de Nariño.

### 3.5.2 Morfología

La estructura y la morfología del residuo de café, se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) en el equipo microscopio Electrónico JEOL modelo JSM 6490LV del laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad del Valle.

## 3.6 PROCESO DE BIOSORCIÓN

Este proceso se llevó a cabo utilizando como metal pesado el cobre ya que es uno de los metales más estudiados con el residuo de café (Boonamnuyvitaya et al., 2004; Bustamante, 2011; Cerino-Córdova et al., 2013; Dávila-Guzmán et al., 2013; Escudero et al., 2008; G. Kyzas, 2012; G. Z. Kyzas et al., 2013; Utomo & Hunter, 2006) y porque el proceso de biosorción ya se encontraba estandarizado (G. Kyzas, 2012). Para ello, se realizaron 3 ensayos con cada tamaño de partícula con el fin de verificar los resultados obtenidos.

### 3.6.1 Biosorción de $\text{Cu}^{2+}$ en una matriz acuosa sintética

Acorde a lo planteado por Kyzas (G. Kyzas, 2012), se mezcló 0,5 g del residuo de café con 0,5 L de agua tipo II, posteriormente se adicionó 25 mL de una disolución de 50 mg/L del metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Esta mezcla se sometió a agitación en baño de agua a 25 °C por 24 h a 140 rpm. El valor de pH 5 se mantuvo constante por adición de ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (0,01 M) o hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$  (0,01 M). Finalmente se filtró y se determinó la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  remanente en la disolución mediante espectrofotometría de absorción atómica en el espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 2380. Además, se verificó las alteraciones en la morfología que sufrió el residuo de café después del proceso de biosorción mediante la técnica de SEM-EDS

y se determinó su área superficial mediante el modelo BET, este procedimiento se realizó tal como se menciona en la sección 3.6.1.

### **3.6.2 Proceso de desorción**

Se secó durante 8 h el residuo de café sometido al proceso de biosorción a una temperatura de 70 °C para evitar que la muestra se deteriore y se pesó 0,5 g del residuo, posteriormente se adicionó 0,5 L de disolución de HCl (0.01 M) y se sometió a agitación en baño de agua a 25 °C por 24 h, a pH 2 y 140 rpm. Finalmente se filtró y se determinó la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  remanente en la disolución mediante espectrofotometría de absorción atómica (G. Kyzas, 2012). Además, se verificó las alteraciones en la morfología que sufrió el residuo de café después del proceso de desorción mediante la técnica de SEM-EDS y se determinó su área superficial mediante el modelo BET, este procedimiento se realizó tal como se menciona en la sección 3.6.1.

## **3.7 REUTILIZACIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ**

Con el fin de evaluar la posibilidad de reutilizar el residuo de café, se llevó a cabo 3 ciclos secuenciales de adsorción-desorción usando los procesos anteriormente descritos con el rango de tamaño de partícula que presentó los mejores resultados en las pruebas de caracterización fisicoquímica y proceso de biosorción (rango de tamaño B).



## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL RESIDUO DE CAFÉ**

En la tabla 1, se presenta el promedio de los valores obtenidos en cada una de las pruebas de caracterización físicoquímica: Conductividad, densidad, porcentaje de humedad, contenido de cenizas, capacidad de retención de agua, distribución de compuestos oxigenados en la superficie (método de titulación de Boehm) e índice de humificación para los tres rangos de tamaño de partícula.

**TABLA 1.***Valores de las pruebas de caracterización fisicoquímica*

Pruebas de caracterización fisicoquímica	Rangos de tamaño de partícula de residuo de café			
	A	B	C	Valor-P
pH	5,16	5,29	5,43	0,0000
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	702,08	626,79	505,28	0,0000
Densidad aparente ( $\text{g}/\text{mL}$ )	0,328	0,305	0,256	0,0000
Porcentaje de Humedad ( $P_w$ ) (%)	24,9	25,1	26,0	0,0002
Contenido de Cenizas (%)	8,51	8,24	8,14	0,7815
Capacidad de retención de agua / Porcentaje de saturación (%)	77,60	81,14	81,40	0,0687
Índice de Humificación ( $E_4/E_6$ )				
Ácidos fúlvicos (AF)	AF: 7,71	AF: 7,09	AF: 6,01	0,0000
Ácidos húmicos (AH)	AH: 5,68	AH: 5,53	AH: 5,40	0,0891
Método Boehm ( $\text{mmol}/\text{g}$ )				
Todos los grupos	1,36	1,33	1,30	0,7703
Grupos carboxilo	0,66	0,60	0,53	
Grupos fenólicos	0,65	0,67	0,68	
Grupos lactónicos y enólicos	0,05	0,06	0,09	

**Nota.** Resultados por triplicado de las pruebas de caracterización fisicoquímica (anexo 1). Resultados ANOVA (anexo 2). *Fuente: (Esta investigación).*

En la tabla 1 se puede observar que el rango de tamaño C, presentó mayor pH, menor conductividad, menor densidad, mayor porcentaje de humedad, mayor porcentaje de saturación, en comparación con las otras muestras.

Como la propiedad de conductividad eléctrica se encuentra relacionada con la cantidad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Mohd, Mohamad, Azmin, & Karam, 2014; Zavala, 2008) y el pH está relacionado directamente con la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $-\text{OH}$  en la muestra (Romero, Navarro, & Noguera, 2005; Zavala, 2008), es posible explicar el comportamiento de la conductividad eléctrica (702,08, 626,79, 505,28  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) mediante los valores obtenidos de pH (5,16, 5,29 y 5,43) de los rangos de tamaños estudiados A, B y C respectivamente (Tabla 1). Se observa que A presenta mayor conductividad eléctrica y menor pH en comparación con B y C, es decir, que entre mayor es la presencia de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (menor pH) en la muestra, mayor es el valor de la conductividad eléctrica. Lo mencionado anteriormente, es acorde con lo reportado en la literatura donde se afirma que entre mayor es la conductividad eléctrica, mayor es el grado de ionización y a mayor grado de ionización, mayor concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (pH más ácido) (Mohd et al., 2014; Zavala, 2008).

La densidad aparente de un sólido depende del tamaño de partícula (Saw, Davies, Paterson, & Jones, 2013), entre más pequeño es el tamaño partícula, menor es su densidad aparente (Sánchez, Bolarín, Molera, Mendoza, & Ocampo, 2003). Lo mencionado anteriormente, es acorde con los resultados obtenidos (0,328, 0,305, 0,256  $\text{g}/\text{mL}$ ), donde (el más pequeño) presentó un valor de densidad aparente inferior en comparación con los rangos de tamaño analizados.

El contenido de ceniza se refiere al residuo inorgánico que queda después de la ignición o la oxidación completa de la materia orgánica en una muestra (Ismail, 2017). El porcentaje de

contenido de ceniza (8,51, 8,24, 8,14 %) obtenido en los tres rangos de tamaño, se atribuye a los minerales presentes en la matriz sólida (Dávila-Guzmán et al., 2013; Scully, Jaiswal, & Abu-Ghannam, 2016). Estos valores fueron más altos en comparación con los reportados por (Scully et al., 2016) 0,7 %, (Cruz et al., 2012) 0,8-3,5 %, (Mussatto, Carneiro, Silva, Roberto, & Teixeira, 2011) 1,6 %, (Dávila-Guzmán et al., 2013) 2 % para el residuo de café.

La formación de una capa de humedad en la superficie del material es producto del agua adsorbida por la superficie (Moncmanová, 2007). Por lo cual, las propiedades de capacidad de retención de agua y el porcentaje de humedad se encuentran relacionadas entre sí. Como se observa en la tabla 1, el tamaño C presentó mayor capacidad de retención de agua y porcentaje de humedad en comparación con los otros tamaños. Ambas características se encuentran relacionadas con el área superficial, la cual está directamente relacionada con el tamaño de partícula, es decir, que a menor tamaño de partícula mayor es el área superficial (Dubois, Holgersson, Allard, & Malmström, 2010; Theodore, 2005). De acuerdo con (Abdi & Kazemi, 2015) entre mayor sea el área superficial, el material adsorbe mayor cantidad de agua (porcentaje de saturación) y por ende presenta mayor porcentaje de humedad.

Respecto al valor-P, fue obtenido mediante un análisis de varianza simple, con el fin de determinar si hay diferencias significativas entre las medias de cada tamaño de partícula en cada prueba de caracterización fisicoquímica. Si el valor-P es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa, pero si el valor-P es mayor o igual que 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa (Greenland et al., 2016). Por lo tanto, en la tabla 1 se observa que existen diferencias estadísticamente significativas en los parámetros correspondientes a pH, conductividad, densidad aparente, porcentaje de humedad y ácidos

fúlvicos (anexo 2), los cuales pueden influir en el comportamiento de dichos materiales en el proceso de biosorción.

Con respecto al índice de humificación, en la tabla 1 se puede observar que las relaciones  $E_4/E_6$  de todos los rangos de tamaño estudiados de los AF (7,71, 7,09 y 6,01) fueron mayores en comparación con las relaciones de los AH (5,68, 5,53 y 5,4) y que el rango de tamaño C obtuvo las relaciones más bajas de AF y AH en comparación con los otros tamaños objeto de estudio. Generalmente, la relación  $E_4/E_6$  de los AF es más alta que los AH (Reddy et al., 2014). El valor de la relación de AF se encuentra entre 6 y 8,5 mientras que el valor de los AH es menor a 5, aunque se han reportado valores entre 5,44 y 5,7 (G. Haddad et al., 2015; M. Putra, Soemarno, & Suntari, 2016).

Según los valores obtenidos, los AF en todos los tamaños tienen menor contenido de carbono, más bajo peso molecular y menor grado de aromaticidad que los AH ya que la relación  $E_4/E_6$  varía inversamente con el peso molecular (PM) y grado de aromaticidad de las sustancias. El bajo grado de aromaticidad indica un predominio de estructuras alifáticas y un menor contenido de carbono (G. Haddad et al., 2015; Lizcano, 2011; Montoya, Menjivar, & Bravo, 2013; Zamboni, Ballesteros, & Zamudio, 2006).

En cuanto a las variaciones observadas en los valores de las relaciones de AF de A, B y C, puede deberse a que cada rango de tamaño de partícula tiene una superficie química diferente. Las relaciones AF y AH de C presentaron los valores más bajos, lo cual es consistente con otros estudios que han reportado que entre más pequeño es el tamaño de partícula más baja es la relación de los AF y AH (Chong & Dumas, 2012; Klučáková & Kalina, 2015; M. Putra et al., 2016).

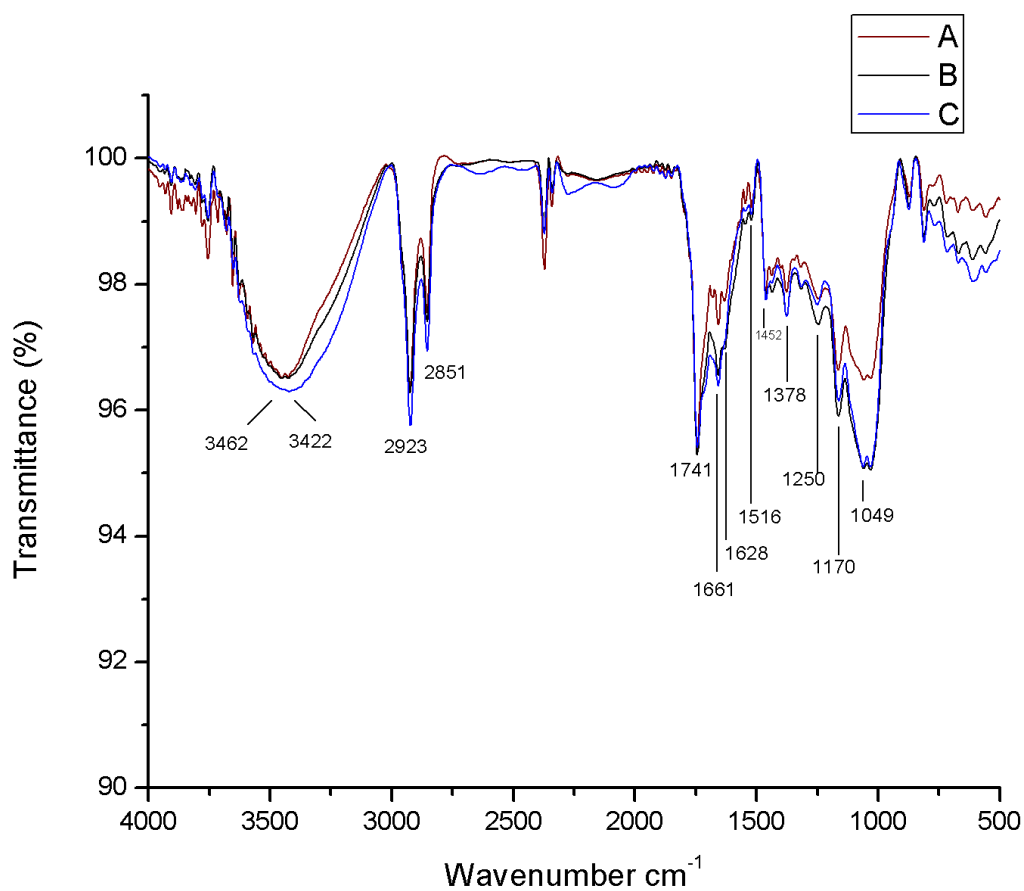
En cuanto a los resultados obtenidos por el método de titulación Boehm, en la tabla 1 se puede observar los valores correspondientes a la cantidad de los grupos ácidos presentes en la superficie de los rangos estudiados A, B y C del residuo de café, los cuales muestran que los grupos fenólicos (0,65, 0,67 y 0,68 mmol/g) predominan sobre los grupos carboxilo (0,66, 0,60 y 0,58 mmol/g), lactónicos y enólicos (0,05, 0,06 y 0,09 mmol/g). Estos valores concuerdan con los valores reportados para el residuo de café (Liu, 2014; D. Pujol et al., 2013). Estas investigaciones, también reportan que el grupo fenólico es el componente ácido principal del residuo de café y se encuentran principalmente en la lignina y extractivos (lípidos, compuestos fenólicos y polifenólicos, polisacáridos).

Según los valores observados para los grupos carboxilo (0,66, 0,60 y 0,58 mmol/g) que es el grupo de mayor acidez (Liu, 2014; Psareva et al., 2005) y los valores de pH (5,16, 5,29 y 5,43) de A, B y C respectivamente (Tabla 1), se observa que A presenta mayor cantidad de grupos carboxilo y menor pH en comparación con B y C, es decir, que entre mayor es la presencia de grupos carboxilo en la muestra, menor es el valor de pH. Lo mencionado anteriormente, es acorde con lo reportado en la literatura donde se afirma que entre mayor es la presencia de grupos  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la muestra, el pH tiende a ser más ácido (Romero et al., 2005; Zavala, 2008) además es consistente con los resultados obtenidos en la alta conductividad presentada por A respecto al de los otros tamaños analizados. De igual forma, es posible determinar que la diferencia observada entre los valores de pH de cada tamaño de partícula se asocia a la superficie química que presenta cada uno de los tamaños analizados. Es posible determinar que la diferencia observada entre los valores de pH de cada tamaño de partícula es atribuible a la superficie química que presenta cada uno de los tamaños.

### 4.1.1 Análisis espectrofotométricos

#### 4.1.1.1 Espectroscopía infrarroja (IR)

En la figura 4, se presenta en el espectro infrarrojo de A, B y C con las bandas más sobresalientes. Ver espectros individuales de cada rango de tamaño de partícula (anexo 3).



**Figura 4.** Espectro IR de los tres rangos de tamaño de partícula. A (rojo), B (negro), C (azul). *Fuente: (Esta investigación).*

La asignación de las bandas observadas en la figura 4 se registra en la tabla 2. Esta asignación fue realizada de acuerdo con lo reportado en la literatura sobre residuos de café tratados en similares condiciones (Atabani et al., 2017; Ballesteros et al., 2014; Dávila-Guzmán et al., 2013; Fiol et al., 2008; D. Pujol et al., 2013).

**TABLA 2.**

*Bandas IR características del residuo de café*

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos Funcionales
3462-3422	Tensión -OH
2923-2851	Tensión asimétrica y simétrica -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>
1741	Tensión C=O
1661	Estiramiento C=N
1628-1516	Tensión -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>
1452	Deformación C-H del grupo CH <sub>3</sub>
1378	Deformación -OH
1250-1058	Tensión simétrica y asimétrica del C-O-C
1170	Tensión C-O

*Fuente: (Atabani et al., 2017; Ballesteros et al., 2014; Dávila-Guzmán et al., 2013; Fiol et al., 2008; D. Pujol et al., 2013).*



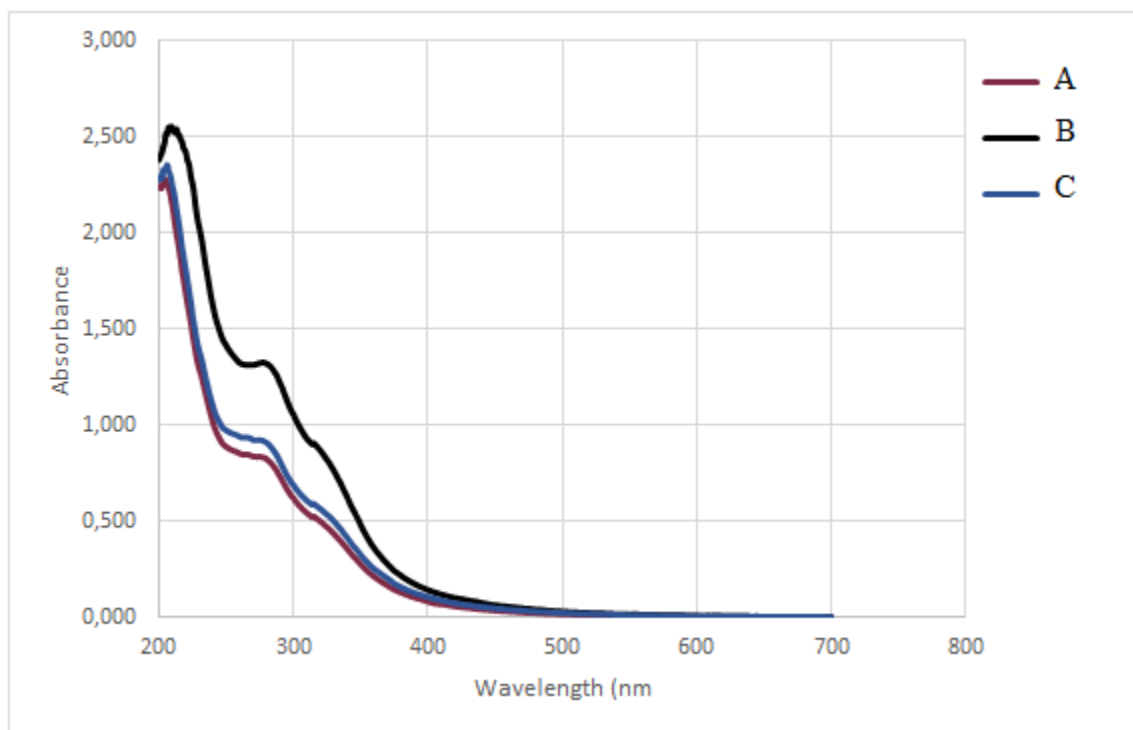
De acuerdo a las bandas apreciables en la tabla 2, se confirma la presencia de grupos hidroxilos (-OH) por la banda ancha entre 3462-3422  $\text{cm}^{-1}$  con una menor contribución del grupo funcional -NH y las bandas a 1378 y 1170  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la gran variedad de compuestos fenólicos que presenta el residuo de café como polifenoles, lípidos, lignina, aminoácidos, entre otros (Atabani et al., 2017; Ballesteros et al., 2014; D. Pujol et al., 2013). Las bandas a 2923, 2851 y 1451  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia de los grupos alifáticos metilos (-CH<sub>3</sub>) y metilenos (-CH<sub>2</sub>), característicos de la cafeína (Paradkar & Irudayaraj, 2002) y a los lípidos (D. Pujol et al., 2013). La banda aguda a 1741  $\text{cm}^{-1}$  confirma la presencia de grupos carbonilo (C=O) de ácidos carboxílicos, ésteres alifáticos y lípidos (D. Pujol et al., 2013). La banda de intensidad media 1661  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la cafeína y otros compuestos heterocíclicos. Las bandas de intensidad baja 1628 y 1516  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia del grupo metil ésteres característica de los polifenoles (Atabani et al., 2017). Las bandas a 1250 y 1058  $\text{cm}^{-1}$  muestran polifenoles, ácidos clorogénicos y celulosa (Atabani et al., 2017; Fiol et al., 2008; D. Pujol et al., 2013). Las bandas observadas en la región entre 800-1170  $\text{cm}^{-1}$  confirman enlaces -C-O-H (enlaces glucosídicos) de los polisacáridos galactomananos (Ballesteros et al., 2014) y enlaces C-N de compuestos nitrogenados.

Mediante esta técnica se confirmó la presencia de los grupos fenólicos, carboxílicos, lactónicos y enólicos en el residuo de café, lo cual es acorde con los resultados obtenidos mediante el método de Boehm y el índice de humificación (tabla 1).

#### 4.1.1.2 Identificación de los grupos funcionales por UV-Vis

En la figura 5 se presenta en el espectro UV-Vis de A, B y C en el rango entre 200-800 nm.

Ver espectros individuales de cada rango de tamaño de partícula (anexo 4).



**Figura 5.** Espectro UV-Vis de los tres rangos de tamaño de partícula. A (rojo), B (negro), C (azul). *Fuente: (Esta investigación).*

En la figura anterior, se puede observar bandas en el rango entre 220-340 nm. Esta región se puede asociar con transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$  de cafeína, ácidos clorogénicos, trigonelina y otras sustancias (Navarra et al., 2017; Souto et al., 2010). La banda alrededor de 275 nm se encuentra relacionada con la absorción del cromóforo C=O de la cafeína (Ahmad Bhawani, Fong, & Mohamad Ibrahim, 2015; Dobrinas, Soceanu, Popescu, Stanciu, & Smalberger, 2014; Navarra et al., 2017; Souto et al., 2010). La banda a aproximadamente 325 nm con un hombro a

aproximadamente 305 nm se encuentra relacionada con los ácidos clorogénicos y la trigonelina (Navarra et al., 2017; Souto et al., 2010).

Mediante esta técnica se confirmó la presencia de la cafeína, ácidos clorogénicos y otras sustancias en el residuo de café, lo cual es acorde con los resultados obtenidos mediante espectroscopía IR, método de Boehm e índice de humificación.

## 4.2 ANÁLISIS TEXTURAL Y MORFOLÓGICO DEL RESIDUO DE CAFÉ

### 4.2.1 Análisis textural (área superficial)

En la tabla 3, se presenta los valores del área superficial y ancho de poro obtenidos mediante el análisis BET de los tres rangos de tamaño de partícula.

**TABLA 3.**

*Resultados de área de superficie y ancho de poro de A, B y C mediante el método BET*

Análisis Textural BET	Rangos de tamaño de partícula de residuo de café		
	A	B	C
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	6,79	7,64	11,5
T-plot área de superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	4,95	8,80	7,56
Ancho de poro promedio (Å)	26,0	29,0	31,5

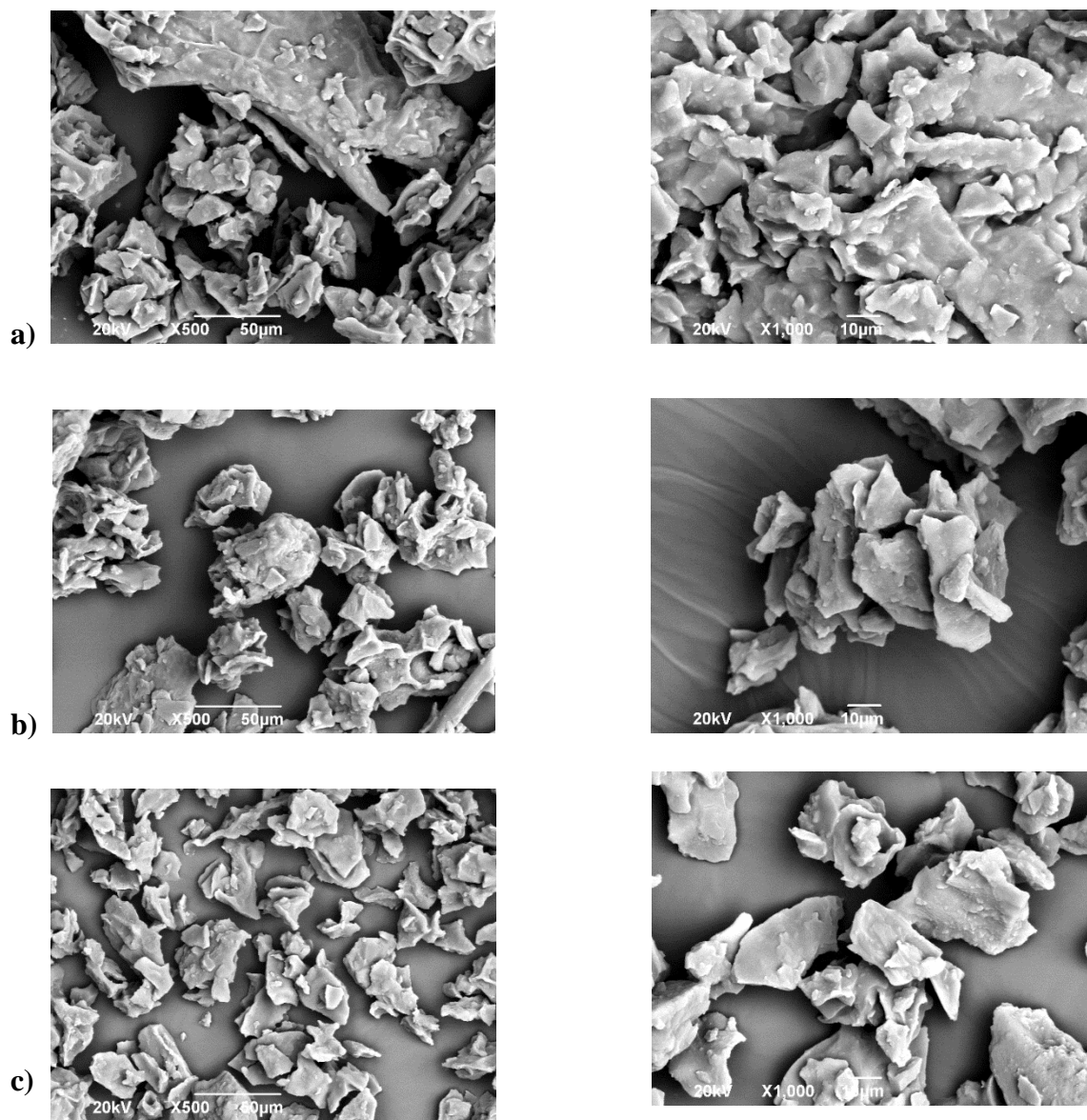
**Nota.** Resultados análisis BET (anexo 5). *Fuente: (Esta investigación).*

En la tabla 3 se puede observar que C, presentó mayor área superficial y tamaño de poro en comparación con (A y B). Los reportes en la literatura, afirman que existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y el área superficial, es decir, entre más pequeña es la partícula

mayor es su área superficial (Dubois et al., 2010; Theodore, 2005). Respecto al ancho promedio del poro, se observa que los tres rangos de tamaño de partícula corresponden a materiales mesoporosos (con tamaños entre 2 y 50 nm) (Zdravkov, Čermák, Šefara, & Janků, 2007) los cuales se encuentran acorde con los resultados obtenidos en residuo de café por (Nam, Kim, Lee, Choi, & Ahn, 2017). A pesar de que los valores del área superficial obtenidos para el residuo de café son bajos en comparación con otros materiales adsorbentes (carbón activado con un área superficial de 1212 m<sup>2</sup>/g y kitosan-silica con un área superficial de 359 m<sup>2</sup>/g) (Budnyak, Pylypchuk, Tertykh, Yanovska, & Kolodynska, 2015; Guo et al., 2005), los mesoporos son indicio que el residuo de café puede ser utilizado como un potencial adsorbente (Boonamnuayvitaya et al., 2004; Seniunait et al., 2014).

### 4.2.2 Morfología

En la figura 6, se presentan las imágenes SEM de A (fig.6a), B (fig. 6b) y C (fig.6c).



**Figura 6.** Imágenes SEM (HV 20 kV, mag 500 x, 50 μm) de los agregados (izquierda) y (HV 20 kV, mag 1000 x, 10 μm) de las partículas finitas (derecha) de los tamaños objeto de estudio (A, B y C). *Fuente: (Esta investigación).*

En la figura 6 se observa que la morfología en todos los rangos de tamaño presenta una superficie compuesta por placas, rugosa, llena de cavidades y un área superficial, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en los análisis BET (Tabla 3). Estas características observadas en la morfología de las partículas son similares a las reportadas en la literatura con muestras de residuos de café heterogéneas de diferentes tamaños (Fiol et al., 2008; G. Kyzas, 2012; Wu et al., 2015) y bajo las mismas condiciones de procesamiento (Pastrana & Mora, 2017).

Al comparar la morfología de A, B y C, se puede observar ciertas diferencias entre sus superficies. Mientras que C presenta una superficie con mayor cantidad de cavidades, A y B presentan una superficie con menor cantidad de cavidades. Respecto al área superficial se observa que C presenta mayor área en comparación con los tamaños analizados A y B, lo que es consistente con los resultados obtenidos en el análisis BET (Tabla 3).

En la tabla 4 se presentan los resultados de análisis EDS de elementos esenciales (C, O, Mg, K Ca y Cu) encontrados en la superficie de las diferentes muestras de residuo de café.

**TABLA 4.***Elementos esenciales del residuo de café*

Elementos Esenciales (% atómico)	Rangos de tamaños de partícula de residuo de café		
	A	B	C
<b>C</b>	56,6	56,8	58,7
<b>O</b>	42,8	42,9	40,6
<b>Mg</b>	0,43	0,22	0,45
<b>K</b>	0,25	0,22	0,58
<b>Ca</b>	0,80	0,26	0,74
<b>Cu</b>	-----	0,80	-----

**Nota.** Resultados análisis EDS (anexo 6). *Fuente: (Esta investigación).*

En la tabla 4 se observa que hay una variación en la cantidad de todos los elementos esenciales: C, O, Mg, K y Ca en las superficies de los tres tamaños de partícula; las muestras de menor tamaño (C), presentan mayor porcentaje de C, Mg y K en comparación con los otros tamaños; de igual forma, la muestra (A), presenta mayor porcentaje de Ca y la muestra (B), presenta mayor porcentaje de O; estas variaciones se asocian a la heterogeneidad de las muestras, su procedencia y tratamiento lo cual es consistente con otros análisis realizados. Los valores obtenidos en este análisis, son similares a los reportados en la literatura (Ballesteros et al., 2014; Fiol et al., 2008; G. Kyzas, 2012). Respecto a la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  (0,80 %) encontrado en B, es un indicio de la presencia de elementos traza en el residuo de café que se reportan en valores de  $18.66 \pm 0.94$  ppm (Ballesteros et al., 2014; Scully et al., 2016).

### 4.3 PROCESO DE BIOSORCIÓN

En la tabla 5, se presenta el promedio de los valores obtenidos mediante espectrofotometría de absorción atómica de la cantidad de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) remanente en la disolución después de realizado los procesos de biosorción y desorción en los tres rangos de tamaño de partícula.

**TABLA 5.**

*Procesos de biosorción y desorción de cobre*

PROCESO DE BIOSORCIÓN	Rangos de tamaños de partícula de residuo de café			
	A	B	C	Valor-P
<b>Disolución de cobre (50 ppm)</b>				
<b>4.2.1 Proceso de biosorción</b>				
Cantidad adsorbida (mg $\text{Cu}^{2+}$ /g sólido)	49,87	49,49	49,91	
Concentración de cobre remanente (ppm)	0,130	0,106	0,084	0,0048
Porcentaje de remoción (%)	99,74	98,98	99,82	
<b>4.2.2 Proceso de desorción</b>				
Cantidad desorbida (mg $\text{Cu}^{2+}$ /g sólido)	47,95	47,84	47,67	
Concentración de cobre remanente (ppm)	2,047	2,158	2,324	0,0004
Porcentaje de desorción (%)	95,70	95,68	95,34	

**Nota.** Los procesos de biosorción y desorción fueron realizados por triplicado (anexo 7). Resultados ANOVA (anexo 8). *Fuente: (Esta investigación).*

En la tabla 5 se puede observar que C, presentó mayor porcentaje de remoción  $\text{Cu}^{2+}$  y menor porcentaje de desorción en comparación con A y B lo cual se relaciona con su superficie química diferente, mayor área superficial, mayor ancho de poro y morfología previamente estudiados, también se observa que existe una diferencia estadísticamente significativa (0,0048 y 0,0004)



entre los valores de la concentración de cobre remanente (ppm) de A, B y C, mediante lo cual es posible determinar la influencia del tamaño de partícula en el proceso.

#### 4.3.1 Análisis textural del residuo de café después del proceso de biosorción

En la tabla 6, se presentan los valores de área superficial y ancho de poro obtenidos mediante el análisis BET de los tres rangos de tamaño de partícula después de realizado el proceso de biosorción.

**TABLA 6.**

*Resultados de área de superficie y ancho de poro de A, B y C luego del proceso de biosorción mediante el método BET*

Análisis Textural BET	Rangos de tamaño de partícula de residuo de café		
	A	B	C
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	4,61	8,04	4,04
t-Plot área de superficie externa (m <sup>2</sup> /g)	4,54	6,15	3,55
Ancho promedio de poro (Å)	24,9	22,4	26,0

**Nota.** Resultados análisis BET (anexo 9). *Fuente: (Esta investigación).*

En esta tabla 6 se aprecia una anomalía en el rango de tamaño B atribuida al proceso de tamizaje manual secuencial donde no se mantuvo tiempo, frecuencia o velocidad de tamizado, por lo cual B se obtuvo como una fase heterogénea de dos tamices (uno superior y otro inferior). En cuanto al comportamiento de las muestras A y C, fue el esperado minimizando área superficial, área superficial externa y ancho de poro durante el proceso de adsorción puesto que

los espacios dispuestos para la adsorción física dependientes de la superficie empezaron a saturarse por los iones  $\text{Cu}^{2+}$  recolectados de la disolución.

En la tabla 7, se presentan los resultados de área de superficie y ancho de poro de A, B y C luego del proceso de desorción ácida mediante el método BET.

**TABLA 7.**

*Resultados de área de superficie y ancho poro de A, B y C luego del proceso de desorción ácida mediante el método BET*

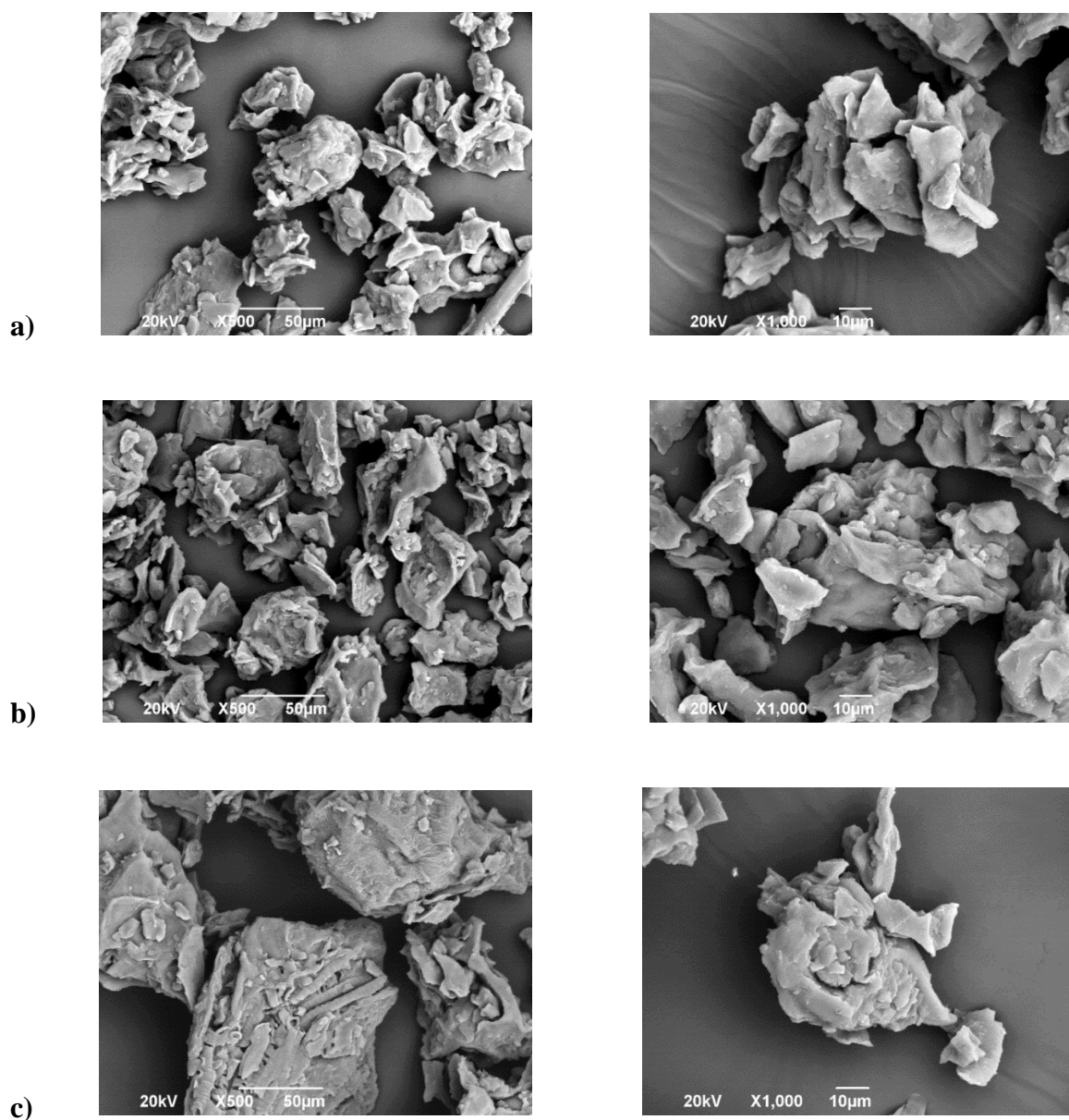
Análisis Textural BET	Rangos de tamaño de partícula de residuo de café		
	A	B	C
Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	10,8	21,3	5,51
t-Plot área de superficie externa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	11,5	25,6	6,47
Ancho promedio de poro ( $\text{\AA}$ )	24,8	29,6	28,7

**Nota.** Resultados análisis BET (anexo 10). *Fuente: (Esta investigación).*

En estos resultados es posible apreciar que el área superficial y área de superficie externa de A y B se incrementa como consecuencia del tratamiento ácido, pero su aumento no es representativo para considerar un proceso de adsorción física; el ácido remueve sustancias presentes en los residuos de mayor tamaño mejorando la condición del residuo, pero al mismo tiempo, elimina cationes susceptibles de intercambio y protona grupos funcionales ácidos reduciendo los procesos de adsorción química por quelación e intercambio (Bustamante, 2011; Pastrana & Mora, 2017).

### 4.3.2 Análisis SEM-EDS del residuo de café antes y después del proceso de biosorción

En la figura 7, se presentan las imágenes SEM de partícula B sin metal, antes y después del proceso de biosorción. Ver imágenes SEM de A y C (anexo 11).



**Figura 7.** Imágenes SEM (HV 20 kV, mag 500 x, 50 μm) de los agregados (izquierda) y (HV 20 kV, mag 1000 x, 10 μm) de las partículas finitas (derecha) de B sin metal (Fig.7a) y después de los procesos de biosorción (Fig. 7b) y desorción (Fig. 7c). *Fuente: (Esta investigación).*

En la (fig. 7b) se observa una superficie más rugosa, una disminución del área superficial y unas láminas de apilamiento más compactas en comparación con la superficie de la (fig. 7a), debido a la presencia del metal en el residuo de café (Pastrana & Mora, 2017; W. Putra et al., 2014; Tunali, Celik, Tunc, Yetimoglu, & Akar, 2016). Lo mencionado es consistente con los resultados obtenidos en el análisis BET (Tabla 6). En lo que se aprecia, la incorporación de iones  $\text{Cu}^{2+}$  alteran la morfología del material cambiando su superficie, su apilamiento y su ordenamiento particular.

Respecto al proceso de desorción, se observa que la morfología de la (fig. 7c) (ver imagen izquierda) presenta superficies lisas y rugosas en determinadas partes y una lámina de apilamiento similar a la observada en la (fig. 7a). Las superficies lisas, sugieren la liberación del metal después de realizado este proceso, porque su ordenamiento es similar al observado en la (fig. 7a). Mientras que las partes rugosas, sugieren que no se desorbe todo el metal (Pastrana & Mora, 2017); además, es posible apreciar el deterioro del material debido al tratamiento con ácido lo que reduce la posibilidad de reutilización del mismo. En general, se observa que la superficie del rango de tamaño de partícula del residuo de café luego del proceso de desorción presenta menor rugosidad, cambios en las láminas de apilamiento y deterioro de la superficie con mayores cavidades amorfas y pérdida de uniformidad en los agregados, lo que demuestra que el tratamiento ácido, destruye las agrupaciones y disminuye la simetría de apilamiento lo cual puede influir en su reutilización posterior.

En la tabla 8 se presenta los elementos esenciales de B sin metal y después de los procesos de biosorción y desorción.

**TABLA 8.**

*Elementos esenciales de B sin metal y después del proceso de biosorción y desorción*

Elementos esenciales (% atómico)	Rango de tamaño de partícula B		
	Sin metal	Biosorción	Desorción
<b>C</b>	56,8	54,8	56,8
<b>O</b>	42,9	43,6	43,0
<b>Mg</b>	0,22	0,30	----
<b>K</b>	0,22	0,33	0,17
<b>Ca</b>	0,26	0,56	----
<b>Cu</b>	0,80	0,88	----
<b>Cl</b>	-----	-----	0,60

**Nota.** Resultados análisis EDS de los procesos de biosorción y desorción de B (anexo 12). Resultados análisis EDS de los procesos de biosorción y desorción de A y C (anexo 13). *Fuente: (Esta investigación).*

En la tabla 8 se observa que los porcentajes atómicos de los elementos esenciales de B cambiaron después de realizados los procesos de biosorción y desorción. También se observa la presencia de Cl (0,60 %) después de realizado este proceso, debido al medio ácido (HCl) que fue utilizado para llevar a cabo este procedimiento, el cual generó alteraciones en la superficie del residuo de café apreciadas a través de los análisis SEM y BET (tabla 7, figura 7, anexo 10 y 11) afectando el proceso de reutilización ciclo tras ciclo; de igual forma, es posible evidenciar la pérdida de cationes  $Mg^{2+}$ ,  $K^{+}$  y  $Ca^{2+}$  en el proceso de desorción debido a que el ácido elimina

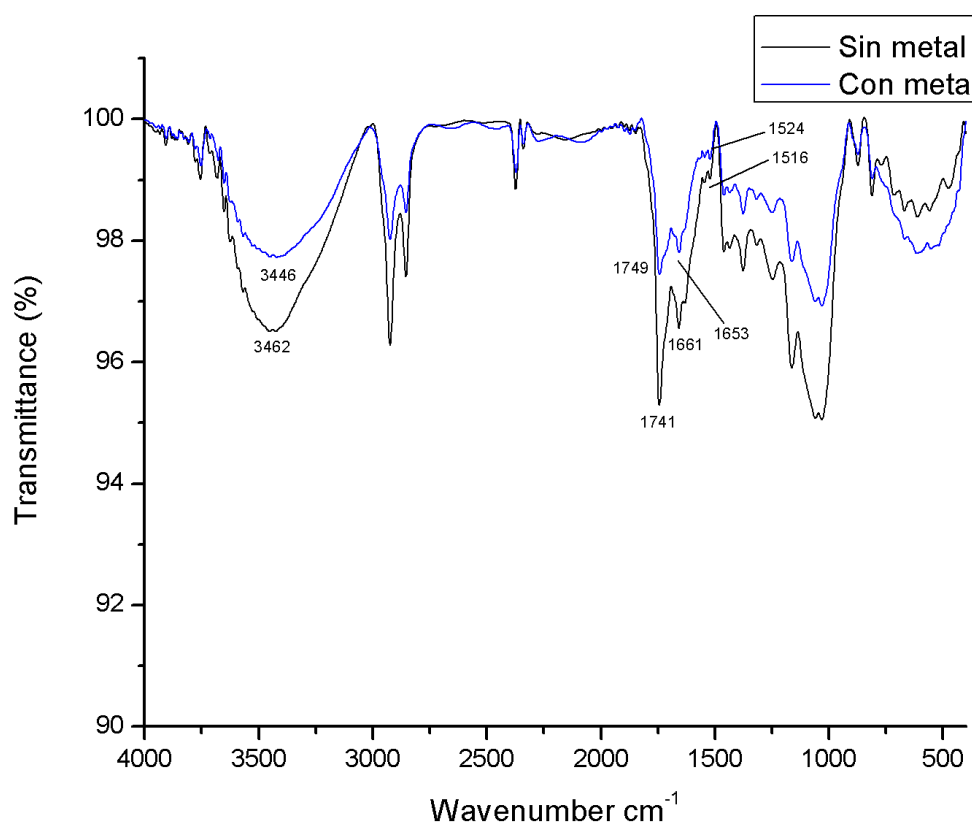
cationes susceptibles de intercambio catiónico produciendo una disminución en el proceso de biosorción (Bustamante, 2011; Pastrana & Mora, 2017).

Aunque en estos valores, no se observa la presencia de Cu después de realizado el proceso desorción con B. Se puede corroborar lo mencionado anteriormente, donde se sugería que después del proceso de desorción, la superficie del residuo de café no desorbe del todo el metal porque aún se observaban partes rugosas (fig.7c) (ver imagen izquierda). Ya que después de realizado este proceso, se reporta un porcentaje de Cu (0,44 y 0,83 %) en A y B (anexo 13), indicando que en la superficie del residuo de café aún existe determinada cantidad del metal después de realizada la desorción.

En cuanto a los porcentajes de remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  obtenidos para el proceso de biosorción (98,98 %) y desorción (95,68 %) (tabla 5) de B. Se puede corroborar mediante el análisis EDS, que la superficie del residuo de café retiene cobre después de realizado el proceso de biosorción. En la tabla 8 se reporta que el residuo de café en el proceso de biosorción retiene Cu en un 0,88 %.

### 4.3.3 Espectroscopía IR del residuo de café antes y después del proceso de biosorción

En la figura 8, se presenta el espectro IR de B sin metal y después del proceso de biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$ . En la tabla 8, se presenta los desplazamientos que sufrieron algunas de las bandas del residuo de café después de realizado este proceso.



**Figura 8.** Espectro infrarrojo de B antes (negro) y después (azul) del proceso de biosorción de cobre. *Fuente: (Esta investigación).*

**TABLA 9.**

*Desplazamiento de las bandas del residuo de café después del proceso de biosorción*

<b>Residuo de café sin metal</b>	<b>Residuo de café + Cu<sup>2+</sup></b>	
<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos Funcionales</b>
3462	3446	Tensión -OH
2923-2851	-	Tensión asimétrica y simétrica -CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>
1741	1749	Tensión C=O
1661	1653	Estiramiento C=N
1628-1516	1524	Tensión -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>
1452	-	Deformación C-H del grupo CH <sub>3</sub>
1378	-	Deformación -OH
1250-1049	-	Tensión simétrica y asimétrica del C-O-C
1170	-	Tensión C-O

*Fuente: (Esta investigación).*

Como se puede observar en la figura 8, la mayoría de las bandas características del residuo de café, disminuyeron su intensidad después del proceso de biosorción. Sin embargo, en la región de la huella dactilar aproximadamente entre 500 a 1170 cm<sup>-1</sup> que es la zona donde se encuentran las bandas que confirman enlaces -C-O-H aumentaron su intensidad. En la tabla 9, se puede observar que las bandas correspondientes a los grupos -OH y C=N se desplazaron a un número de onda más bajo. Mientras que las bandas correspondientes a los grupos C=O y -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> se desplazaron a un número de onda más alto.



Estos cambios en la intensidad y desplazamiento en las bandas confirman que los grupos -OH, C=N, C=O y -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> podrían ser los grupos funcionales activos para adsorber cobre puesto que las bandas correspondientes a estos grupos se desplazaron y disminuyeron su intensidad, comportamiento acorde con lo reportado en la literatura respecto al desplazamiento y cambio de posición de las bandas del residuo de café cuando se encuentra la presencia de un metal (Azouaou et al., 2010; Pastrana & Mora, 2017). En cuanto al aumento de intensidad de las bandas en la región de la huella dactilar puede ser atribuido a la formación de complejos de cobre, ya que en esta zona se encuentran: la banda de deformación Cu-O- a aproximadamente 870 cm<sup>-1</sup> (Aguirre, Gutiérrez, & Giraldo, 2011; Henrist et al., 2003; Pereira, Faria, & Constantino, 2006) y la banda Cu-NH a aproximadamente 475 cm<sup>-1</sup> (Wagner & Baran, 2004; Xerri, Flament, Petitjean, Berthomieu, & Berthomieu, 2009), la formación de esta banda se observa en el espectro IR de A (anexo 14). Los resultados obtenidos en esta investigación son similares a los reportados por (Dávila-Guzmán et al., 2013). Lo mencionado anteriormente, es consistente con una quimisorción asociada a la quelación de los iones de Cu<sup>2+</sup>, los cuales muestran afinidad por estos ligantes orgánicos.

En el proceso de biosorción y desorción, el valor de pH en la disolución acuosa es un factor importante. A valores bajos de pH, los iones H<sup>+</sup> se encuentra en mayor concentración, tienen alta movilidad y compiten con el catión metálico (Cu<sup>2+</sup>) en los sitios de intercambio en el sistema, por lo cual, los iones H<sup>+</sup> son adsorbidos en lugar de los iones metálicos y al aumentar el valor de pH, hay menor concentración de iones H<sup>+</sup> y mayor concentración de ligantes con cargas negativas disponibles, dando como resultado una mayor adsorción del catión metálico (Cu<sup>2+</sup>) (Ajmal et al., 2000; G. Kyzas, 2012). Lo mencionado anteriormente, se corrobora con los valores de pH, conductividad eléctrica (tabla 1) y los porcentajes de biosorción y desorción (tabla 5)

obtenidos en esta investigación, donde A, presentó el valor más bajo de pH, mejor conductividad eléctrica y un porcentaje de desorción más alto en comparación con B y C, mientras que C, presentó el valor más alto de pH, menor conductividad eléctrica y un porcentaje de biosorción más alto en comparación con los otros tamaños estudiados (A y B).

De la teoría de los equilibrios ácido-base, se deduce que a valores de pH entre 2 a 7 la unión de cationes de metales pesados ( $\text{Cu}^{2+}$ ) al biosorbente, es determinada principalmente por el estado de disociación de los grupos de acidez débil. Sin embargo, los grupos más importantes que intervienen en este proceso son los grupos hidroxilo (-OH) (G. Kyzas, 2012). Mediante el método de Boehm, espectroscopía IR y espectroscopía UV-Vis, se determinó la presencia de los grupos carboxilo y fenólicos (Liu, 2014; Psareva et al., 2005) en el residuo de café. A través de la técnica de espectroscopía IR, también se determinó que estos grupos funcionales podrían ser los grupos activos para la biosorción de cobre. Mientras que los análisis SEM-EDS y BET demostraron que la biosorción del metal se realiza en la superficie del biosorbente ya que el residuo de café presenta un área superficial pequeña y que cada tamaño de partícula presenta una superficie química diferente.

Todos estos resultados indican que el proceso de biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$  en el residuo de café, se orienta a un mecanismo de quimisorción, lo cual es acorde con lo reportado por (G. Kyzas, 2012; Pastrana & Mora, 2017) y que el tamaño de partícula si influye en dicho proceso por la superficie química diferente que presenta cada rango de tamaño.

#### 4.4 REUTILIZACIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ

El rango de tamaño B no fue el tamaño que presentó los mejores parámetros fisicoquímicos de superficie y biosorción. Sin embargo, este rango de tamaño de partícula presentó mayor heterogeneidad, se obtuvo en mayor cantidad luego del tamizado, mostró un comportamiento mixto en los parámetros analizados. Debido a ello, se escogió este tamaño para realizar el proceso de reutilización del residuo de café.

En la tabla 10, se presenta los valores de los ciclos secuenciales de biosorción-desorción de cobre realizados con B.

**TABLA 10.**

*Ciclos de reutilización de B*

Ciclo de reutilización  Disolución de cobre (50 ppm)	Rango de tamaño de partícula B		
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
<b>1. Proceso de biosorción</b>			
Concentración de cobre remanente (ppm)	0,131	0,163	0,218
Cantidad adsorbida (mg Cu <sup>2+</sup> /g sólido)	49,43	49,39	49,34
Porcentaje de remoción (%)	98,86	98,78	98,68
<b>2. Proceso de desorción</b>			
Concentración de cobre remanente (ppm)	2,119	2,313	2,401
Cantidad desorbida (mg Cu <sup>2+</sup> /g sólido)	47,44	47, 25	47,16
Porcentaje de desorción (%)	94,88	94,50	94,32

**Nota.** Resultados por triplicado de los ciclos de reutilización (anexo 15). Fuente: (Esta investigación).

En la tabla 10, se puede observar que la reducción en los porcentajes de biosorción en los tres ciclos fue de aproximadamente 8,5 %. La disminución observada en la eficiencia de adsorción se asocia a una saturación progresiva de los sitios y grupos activos del adsorbente por iones metálicos (G. Kyzas, 2012) y una degradación del material debido a condiciones extremas de pH (proceso de desorción pH 2), proceso que es importante para la regeneración del biosorbente y depende de la eficiencia de ruptura de las interacciones metálicas con los centros activos del biomaterial (G. Kyzas, 2012; Pastrana & Mora, 2017).

## CONCLUSIONES

- Al analizar los resultados de la caracterización fisicoquímica, análisis textural y morfológico y el proceso de biosorción en los tres rangos de tamaño de residuo de café objeto de estudio, se estableció que el tamaño de partícula sí es un factor influyente en el proceso de biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y que este proceso se orienta a un mecanismo de quimisorción por quelación de iones  $\text{Cu}^{2+}$  ya que a partir de los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización fisicoquímica, análisis BET y análisis SEM-EDS se demostró que A, B y C tienen una superficie química diferente ya que cada rango presentó características fisicoquímicas diferentes entre sí, un área superficial diferente donde los poros en todos los objetos de estudio corresponden a materiales mesoporos que los hace buenos adsorbentes potenciales y porcentajes atómicos diferentes. A través del método de Boehm, espectroscopía IR, espectroscopía UV-Vis y análisis SEM-EDS se observó que se ve favorecida la quelación de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  con los grupos carboxilo y fenólicos; además, el área superficial que presenta el residuo de café es muy pequeña para que se oriente a un proceso de fisorción.
- Se estableció la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en la superficie de A, B y C a través del análisis morfológico (SEM-EDS) y el análisis textural BET por los cambios observados en el área superficial, la superficie y porcentajes atómicos de los elementos esenciales antes y después de realizado el proceso de biosorción. También, se corroboró que después del proceso de desorción, la superficie del residuo de café no desorbía del todo el metal disminuyendo el porcentaje de adsorción (98,86, 98,78 y 98,68 % rango de tamaño B), cambio observado a través del proceso de reutilización del residuo de café.

- En los procesos de biosorción y desorción de  $\text{Cu}^{2+}$  se observó que C, presentó mayor porcentaje de remoción  $\text{Cu}^{2+}$  (99,82 %) y menor porcentaje de desorción (95,34 %) en comparación con los otros tamaños estudiados (A y B) lo cual se asocia a las diferencias observadas en la superficie química de cada rango y a la saturación de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que establecen interacciones con los grupos funcionales presentes en el material.
- Después de los tres ciclos de biosorción-desorción de  $\text{Cu}^{2+}$ , la reducción en los porcentajes de biosorción desde el primero al último ciclo fue aproximadamente 8,5 %, asociado a los cambios en la morfología del material y disminución de cationes de intercambio. Sin embargo, la reducción no es considerable pudiendo usarse como biosorbente de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en disoluciones en menores concentraciones a las estudiadas.

## RECOMENDACIONES

- Con el fin de comprender y estudiar más a fondo el mecanismo de quimisorción que se lleva a cabo durante el proceso de biosorción de  $\text{Cu}^{2+}$  en el residuo de café, sería necesario determinar la cantidad total de polifenoles, celulosa, hemicelulosa, lignina y la composición lipófila de extractos.
- Se debería analizar la influencia de los tratamientos ácidos y básicos sobre el residuo y su capacidad de adsorción considerando estudios similares en los cuales se aduce una mejora en el porcentaje de remoción de diferentes metales pesados con eliminación de interferencias grasas (usando bases) y otros interferentes (usando ácidos).
- Completar los estudios de este material presentando los porcentajes de nitrógeno orgánico, carbono orgánico total y capacidad de intercambio catiónico que corroboren los resultados presentados en este estudio en cuanto a la adsorción química.
- Mejorar las condiciones de tamizado para garantizar uniformidad en el tamaño de partícula y con esto, favorecer posteriores estudios con otros metales con química similar al estudiando.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdi, O., & Kazemi, M. (2015). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (5), 1386-1399.
- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57-66. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>
- Agarwal, S. (2009). *Heavy metal pollution* (A. p. corporation Ed.). New Delhi, India.
- Aguirre, J., Gutiérrez, A., & Giraldo, O. (2011). Simple Route for the Synthesis of Copper Hydroxy Salts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(3), 546-551.
- Agwaramgbo, L., Lathan, N., Edwards, S., & Nunez, S. (2013). Assessing lead removal from contaminated water using solid biomaterials: Charcoal, coffee, tea, fishbone, and caffeine. *Journal of Environmental Protection*, 4, 741-745. doi: <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2013.47085>
- Ahalya, N., Ramachandra, T., & Kanamadi, R. (2003). Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7(4), 71-78.
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2005). Removal of Heavy Metals by Waste Tea Leaves from Aqueous Solution. *Engineering in Life Sciences*, 5(2), 158-162. doi: 10.1002/elsc.200420066
- Ahmad Bhawani, S., Fong, S. S., & Mohamad Ibrahim, M. N. (2015). Spectrophotometric Analysis of Caffeine. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 7. doi: 10.1155/2015/170239



- Ajima, M. N. O., Nnodi, P. C., Ogo, O. A., Adaka, G. S., Osuigwe, D. I., & Njoku, D. C. (2015). Bioaccumulation of heavy metals in Mbaa River and the impact on aquatic ecosystem. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(12), 768. doi: 10.1007/s10661-015-4937-0
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R., & Ahmad, J. (2000). Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 79(1), 117-131. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00234-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00234-X)
- Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., & Olaolu, T. D. (2014). Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4), 37-43. doi: 10.11648/j.abb.20140204.11
- Alluri, H., Ronda, S., V. Settalluri, Jayakumar, B., & Venkateshwar, P. (2007). Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology*, 6(25), 2924-2931.
- Aparna, C., Saritha, P., Himabindu, V., & Anjaneyulu, Y. (2008). Techniques for the evaluation of maturity for composts of industrially contaminated lake sediments. *Waste Management*, 28(10), 1773-1784. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.008>
- Armah, F. A., Quansah, R., & Luginaah, I. (2014). A Systematic Review of Heavy Metals of Anthropogenic Origin in Environmental Media and Biota in the Context of Gold Mining in Ghana. *International Scholarly Research Notices*, 2014, 37. doi: 10.1155/2014/252148
- Ashok, K. R., & Vinod, K. D. (2016). *Toxicity and Waste Management Using Bioremediation*. Hershey, PA, USA: IGI Global.

- Atabani, A. E., Mercimek, S. M., Arvindnarayan, S., Shobana, S., Kumar, G., Cadir, M., & Al-Muhateb, A. a. H. (2017). Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in Turkey: An experimental study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, null-null. doi: 10.1080/10962247.2017.1367738
- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 126-134. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.014>
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7(12), 3493-3503. doi: 10.1007/s11947-014-1349-z
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
- Bhatnagar, A., Minocha, A. K., & Sillanpää, M. (2010). Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 48(2), 181-186. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.005>
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, 157(2), 277-296. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>

- Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., & Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 35(1), 11-22. doi: [http://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00110-2](http://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00110-2)
- Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V. A., Yanovska, E. S., & Kolodynska, D. (2015). Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. *Nanoscale Research Letters*, 10, 87. doi: 10.1186/s11671-014-0722-1
- Bustamante, E. (2011). *Adsorción de metals pesados en residuos de café modificados químicamente.*, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.
- Çanakci, D., Saribiyik, O., & Serin, S. (2014). Synthesis, structural characterization of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of azo dye ligands derived from dihydroxynaphthalene. *International Journal of Scientific Research and Innovative Technology*, 1(2), 52-72.
- Cerino-Córdova, F. J., Díaz-Flores, P. E., García-Reyes, R. B., Soto-Regalado, E., Gómez-González, R., Garza-González, M. T., & Bustamante-Alcántara, E. (2013). Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(3), 611-622. doi: 10.1007/s13762-013-0198-z
- Cruz, R., Cardoso, M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., Baptista, P., . . . Casal, S. (2012). Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(32), 7777-7784. doi: 10.1021/jf3018854
- Cubides, P., Ramírez, F., & Herney, J. (2014). Adsorción de Cr VI sobre residuos de café. *Revista Mutis*, 4(2), 18-25. doi: <http://dx.doi.org/10.21789/22561498.953>.

- Cury, K., Aguas, Y., Martinez, A., Olivero, R., & Chams, L. (2017). Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. *Revista Colombia de Ciencia Animal*, 9, 122-132. doi: 10.24188/recia.v9.nS.2017.530
- Chakraborty, A., Saha, B. B., Ng, K. C., Koyama, S., & Srinivasan, K. (2009). Theoretical Insight of Physical Adsorption for a Single Component Adsorbent + Adsorbate System: II. The Henry Region. *Langmuir*, 25(13), 7359-7367. doi: 10.1021/la900217t
- Chen, J. P., Wang, L. K., Wang, M. H. S., Hung, Y. T., & Shamas, N. K. (2016). *Remediation of Heavy Metals in the Environment*: CRC Press.
- Chong, J., & Dumas, J. (2012). Coffee pulp compost: Chemical properties and distribution of humic substances. *The Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico*, 96(1-2), 77-87
- Dávila-Guzmán, N. E., de Jesús Cerino-Córdova, F., Soto-Regalado, E., Rangel-Mendez, J. R., Díaz-Flores, P. E., Garza-Gonzalez, M. T., & Loredó-Medrano, J. A. (2013). Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 41(6), 557-564. doi: 10.1002/clen.201200109
- Dobrinas, S., Soceanu, A., Popescu, V., Stanciu, G., & Smalberger, S. (2014). OPTIMIZATION OF A UV-VIS SPECTROMETRIC METHOD FOR CAFFEINE ANALYSIS IN TEA, COFFEE AND OTHER BEVERAGES. *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 14(2), 71-78.
- Dotto, G., Campana, S., & Almeida, L. (2017). Chitosan Based Materials and its Applications. In B. Ebooks (Ed.), *Frontiers in Biomaterials* (Vol. 3). Sharjah-UAE.
- Dubois, I. E., Holgersson, S., Allard, S., & Malmström, M. (2010). *Correlation between particle size and surface area for chlorite and K-feldspar*. Paper presented at the 13th

- International Conference on Water-Rock Interaction, WRI-13; Guanajuato; Mexico; 16 August 2010 through 20 August 2010. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-41536>
- Duruibe, J., Ogwuegbu, M., & Egwurugwu, J. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112-118.
- El-Moselhy, K. M., Othman, A. I., Abd El-Azem, H., & El-Metwally, M. E. A. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 1(2), 97-105. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbas.2014.06.001>
- Emenike, P., Omole, D., Ngene, B., & Tenebe, I. (2016). Potentiality of agricultural adsorbent for the sequestering of metal ions from wastewater. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2(4), 411-442. doi: 10.22034/gjesm.2016.02.04.010
- Escudero, C., Gabaldón, C., Marzal, P., & Villaescusa, I. (2008). Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 476-485. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.013>
- Fasurová, N., & Pospíšilová, L. (2010). CHARACTERIZATION OF SOIL HUMIC SUBSTANCES BY ULTRAVIOLET-VISIBLE AND SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. *Journal Central European Agriculture*, 11(3), 351-358.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., & Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49-54. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>

- Fiol, N., Escudero, C., & Villaescusa, I. (2008). Re-use of Exhausted Ground Coffee Waste for Cr(VI) Sorption. *Separation Science and Technology*, 43(3), 582-596. doi: 10.1080/01496390701812418
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gadd, G. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28. doi: 10.1002/jctb.1999
- Garbarino, J. R., Hayes, H. C., Roth, D. A., Ronald C. Antweiler, Brinton, T. I., & Taylor, H. E. (1995). Heavy Metals in the Mississippi River. Virginia.
- García, B., Arnal, J. M., & Alandia, S. (2012). Estudio de la descontaminación de efluentes líquidos con elevada concentración de metales pesados mediante bioadsorbentes de moringa oleífera
- XVI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos*, 11-13.
- Gaur, N., Flora, G., Yadav, M., & Tiwari, A. (2014). A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals. *Environ Sci Process Impacts*, 16(2), 180-193. doi: 10.1039/c3em00491k
- Gazulla, M. F., Rodrigo, M., Blasco, E., & Orduña, M. (2013). Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis. *X-Ray Spectrometry*, 42(5), 394-401. doi: 10.1002/xrs.2490
- Gebreyohannes, B., Chebude, Y., & Raju, V. (2016). Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Derivative of 1,10-phenanthroline. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 12(4), 1-8. doi: 10.9734/IRJPAC/2016/18137

- Greenland, S., Senn, S. J., Rothman, K. J., Carlin, J. B., Poole, C., Goodman, S. N., & Altman, D. G. (2016). Statistical tests, P values, confidence intervals, and power: a guide to misinterpretations. *European Journal of Epidemiology*, 31, 337-350. doi: 10.1007/s10654-016-0149-3
- Gunatilake, S. (2015). Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1(1), 12-18.
- Guo, Z., Zhu, G., Gao, B., Zhang, D., Tian, G., Chen, Y., . . . Qiu, S. (2005). Adsorption of vitamin B12 on ordered mesoporous carbons coated with PMMA. *Carbon*, 43(11), 2344-2351. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.014>
- Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies. *Journal of Environmental Management*, 90(10), 3013-3022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.006>
- Haddad, G., El-Ali, F., & Halim, A. (2015). Humic Matter of Compost: Determination of Humic Spectroscopic Ratio (E4/E6). *Current Science International*, 4 (1), 56-72.
- Haddad, R., Yousif, E., & Ahmed, A. (2013). Synthesis and characterization of transition metal complexes of 4-Amino-5-pyridyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. *SpringerPlus*, 2, 510. doi: 10.1186/2193-1801-2-510
- Hegazi, H. A. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal*, 9(3), 276-282. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.08.004>
- Henrist, C., Traina, K., Hubert, C., Toussaint, G., Rulmont, A., & Cloots, R. (2003). Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet

- precipitation and urea hydrolysis. *Journal of Crystal Growth*, 254(1), 176-187. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01145-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01145-X)
- Howe, K., Hand, D., Crittenden, J., Rhodes, R., & Tchobanoglous, G. (2012). *Principles of water treatment* New Jersey Wiley, MWH.
- Hubbe, M. A. (2013). New Horizons for Use of Cellulose-Based Materials to Adsorb Pollutants from Aqueous Solutions. *Journal of Lignocellulose*, 2(2), 386-411.
- ICONTEC. (2011). *Norma Técnica Colombiana 5167. Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas del suelo*. Bogotá D.C.
- Imessaoudene, D., Hanini, S., & Bouzidi, A. (2013). Biosorption of strontium from aqueous solutions onto spent coffee grounds. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2), 893-902. doi: 10.1007/s10967-013-2510-2
- Ismail, B. P. (2017). Ash Content Determination *Food Analysis Laboratory Manual* (pp. 117-119). Cham: Springer International Publishing.
- Jaishankar, M., Mathew, B. B., Shah, M. S., T.P, K. M., & K.R, S. G. (2014). Biosorption of Few Heavy Metal Ions Using Agricultural Wastes. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 2(1), 1-6. doi: 10.12691/jephh-2-1-1
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip Toxicol*, 7(2), 60-72. doi: 10.2478/intox-2014-0009
- Janadeleh, H., & Kardani, M. (2016). Heavy Metals Concentrations and Human Health Risk Assessment for Three Common Species of Fish from Karkheh River, Iran. *Iranian Journal of Toxicology*, 10(6), 31-37.



- Jhonson, T., Jain, N., & Prasad, S. (2008). Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review *Journal of scientific & Industrial Research*, 67, 647-658.
- Kaur, R., Singh, J., Khare, R., & Ali, A. (2012). Biosorption the Possible Alternative to Existing Conventional Technologies for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Streams: A Review. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 2(4), 325-335.
- Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E. R., & Sanchez-Salas, J. L. (2012). Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 37–39, 26-29. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2011.03.006>
- Khayatzaheh, J., & Abbase, E. (2010). The effects of heavy metals on aquatic nimals *The 1er international applied geological congress*.
- Klapiszewski, #x141, ukasz, Wysokowski, M., Majchrzak, I., Szatkowski, T., . . . Jesionowski, T. (2013). Preparation and Characterization of Multifunctional Chitin/Lignin Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 13. doi: 10.1155/2013/425726
- Klučáková, M., & Kalina, M. (2015). Composition, particle size, charge, and colloidal stability of pH-fractionated humic acids. *Journal of Soils and Sediments*, 15(9), 1900-1908. doi: 10.1007/s11368-015-1142-2
- Kumar, U., & Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), 104-109. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.027>

- Kyzas, G. (2012). Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions. *Materials*, 5(12), 1826–1840. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma5101826>
- Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., Kostoglou, M., & Lazaridis, N. K. (2013). Copper removal from aqueous systems with coffee wastes as low-cost materials. *E3S Web of Conferences*, 1, 25004.
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Mitropoulos, A. C. (2012). Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 189, 148-159. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045>
- Liu, C. (2014). *Metal ions removal from polluted waters by sorption onto exhausted coffee waste. Application to metal finishing industries wastewater treatment* (Doctor degree), Universitat de Girona Girona
- Lizcano, D. (2011). *Caracterización fisicoquímica y espectroscópica de lignitos nacionales*. (Tesis de Pregrado ), Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela
- Mahurpawar, M. (2015). Effects of Heavy metals on Human Health. *International Journal of Research -GRANTHAALAYAH*, 1-7.
- Matin, S., & Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals *Environmental science and technology briefs*(15).
- Memon, J. R., Memon, S. Q., Bhanger, M. I., Memon, G. Z., El-Turki, A., & Allen, G. C. (2008). Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66(2), 260-265. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.07.001>

- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389-1416. doi: 10.1007/s12010-013-0269-0
- Mohammed, M., Shitu, A., Tadda, M., & Ngabura, M. (2014). Utilization of various Agricultural waste materials in the treatment of Industrial wastewater containing Heavy metals: A Review. *International Research Journal of Environment Sciences*, 3(3), 62-71.
- Mohd, A., Mohamad, M., Azmin, W., & Karam, D. (2014). The relationship between soil pH and selected soil properties in 48 years logged-over forest. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES*, 4 (6). doi: 10.6088/ijes.2014040600004
- Moncmanová, A. (2007). Environmental factors that influence the deterioration of materials. In A. Moncmanová (Ed.), *Environmental Deterioration of Materials*. Southampton, Boston: Wit Press.
- Montoya, J., Menjivar, J., & Bravo, I. (2013). Fraccionamiento y cuantificación de la materia orgánica en Andisoles bajo diferentes sistemas de producción. *Acta Agronómica*, 62(4), 333-343. doi: 10.15446/acag
- Moustafa, M., & El-Sayed, E. (2014). Impact of Water Pollution with Heavy Metals on Fish Health: Overview and Updates. *Global Veterinaria*, 12(2), 219-231. doi: 10.5829/idosi.gv.2014.12.02.82219
- Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., Singh, R., & Mishra, S. (2010). Effect of Toxic Metals on Human Health *The Open Nutraceuticals Journal*, 3, 94-99.
- Mudhoo, A., Garg, V., & Wang, S. (2012). Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 10, 109-117. doi: 10.1007/s10311-011-0342-2

- Mussatto, S. I., Carneiro, L. M., Silva, J. P. A., Roberto, I. C., & Teixeira, J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 368-374. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.063>
- Nam, G., Kim, M.-S., Lee, N., Choi, Y.-H., & Ahn, J. (2017). An Environmentally Benign Approach for As (V) Absorption from Wastewater Using Untreated Coffee Grounds—Preliminary Results. *Water*, 9(11), 867.
- Navarra, G., Moschetti, M., Guarrasi, V., Mangione, M. R., Militello, V., & Leone, M. (2017). Simultaneous Determination of Caffeine and Chlorogenic Acids in Green Coffee by UV/Vis Spectroscopy. *Journal of Chemistry*, 2017, 8. doi: 10.1155/2017/6435086
- Oliveira, R., Palmieri, M., & Garcia, O. (2011). Biosorption of Metals: State of the Art, General Features, and Potential Applications for Environmental and Technological Processes. In D. S. Shaukat (Ed.), *Progress in Biomass and Bioenergy Production*. Rijeka, Croatia: InTech.
- Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira, L. S., & Rocha, S. D. (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1073-1081. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.085>
- Paradkar, M. M., & Irudayaraj, J. (2002). Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR–ATR spectroscopy. *Food Chemistry*, 78(2), 261-266. doi: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00116-4)
- Pastrana, J., & Mora, M. (2017). *Evaluación de la capacidad de remoción de mercurio II por residuo de café molido en matrices acuosas*. Universidad de Nariño, Pasto-Nariño.

- Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayıcı, S. (2009). Utilization of barley straws as biosorbents for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 982-986. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.115>
- Pehlivan, E., Cetin, S., & Yanık, B. H. (2006). Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), 193-199. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.049>
- Pereira, D., Faria, A., & Constantino, V. (2006). Cu II hydroxy salts: characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(8), 1651-1657. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000800024>
- Pino, G. H., Souza de Mesquita, L. M., Torem, M. L., & Saavedra Pinto, G. A. (2006). Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, 19(5), 380-387. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.12.003>
- Prabhakaran, S. K., Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2009). Removal of Cr(VI) Ions by Spent Tea and Coffee Dusts: Reduction to Cr(III) and Biosorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2113-2117. doi: 10.1021/ie801380h
- Pradier, C., & Chabal, Y. (2011). *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*. Amsterdam, The netherlands: Elsiever.
- Psareva, T. S., Zakutevskyy, O. I., Chubar, N. I., Strelko, V. V., Shaposhnikova, T. O., Carvalho, J. R., & Correia, M. J. N. (2005). Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(2), 231-236. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.115>

- Pugazhenthiran, N., Anandan, S., & Ashokkumar, M. (2016). Removal of Heavy Metal from Wastewater. In M. Ashokkumar (Ed.), *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry* (pp. 1-27). Singapore: Springer Singapore.
- Pujol, D., Bartrolí, M., Fiol, N., Torre, F. d. l., Villaescusa, I., & Poch, J. (2013). Modelling synergistic sorption of Cr(VI), Cu(II) and Ni(II) onto exhausted coffee wastes from binary mixtures Cr(VI)–Cu(II) and Cr(VI)–Ni(II). *Chemical Engineering Journal*, 230, 396-405. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.033>
- Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M. À., Fiol, N., Villaescusa, I., & Pereira, H. (2013). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 423-429. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>
- Putra, M., Soemarno, S., & Suntari, R. (2016). Humification degree and its relationship with some soil physical characteristics on robusta coffee (*Coffea canephora*) plantation. *Journal of Degraded and Mining Lands Management*, 3(4), 649-658. doi: <http://dx.doi.org/10.15243/jdmlm.2016.034.649>
- Putra, W., Kamari, A., Mohd, S., Ishak, C., Mohamed, A., Hashim, N., & Isa, I. (2014). Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Waste Materials: Adsorption and Characterisation Studies. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, Vol.04No.01, 11. doi: 10.4236/jeas.2014.41004
- Qandashtani, A., & Akram, A. (2016). Impact of toxic heavy metals in food systems: A systemic review. *International Journal of ChemTech Research*, 9(8), 422-429.
- Ramos, K., Navarro, A., Chang, L., & Maldonado, H. (2004). Evaluación de nuevos biosorbentes para la remoción de cadmio (II). Estructura vs Capacidad de adsorción. *Rev. Soc. Qui. Perú*, 70(3), 136-146.

- Reddy, S., Nagaraja, M., Punith, T., Police, A., & Dhumgond, P. (2014). Elemental Analysis, E4/E6 Ratio and Total Acidity of soil humic and fulvic acids from different land use systems. *Annals of Plant and Soil Research*, 16(2), 89-92.
- Roach, P., Eglin, D., Rohde, K., & Perry, C. C. (2007). Modern biomaterials: a review—bulk properties and implications of surface modifications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18(7), 1263-1277. doi: 10.1007/s10856-006-0064-3
- Robalds, A., Naja, G. M., & Klavins, M. (2016). Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 553-556. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.042>
- Roh, J., Umh, H., Yoo, C., Rengaraj, S., Lee, B., & Kim, Y. (2012). Waste coffee-grounds as potential biosorbents for removal of acid dye 44 from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(7), 903-907. doi: 10.1007/s11814-011-0260-9
- Romero, X., Navarro, P., & Noguera, J. (2005). *Acidez y pH Mérida, Venezuela VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*
- Salman, H., Ibrahim, M., Tarek, M., & Abbas, H. (2014). Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.
- Sampath Kumar, T. S. (2013). Chapter 2 - Physical and Chemical Characterization of Biomaterials A2 - Bandyopadhyay, Amit. In S. Bose (Ed.), *Characterization of Biomaterials* (pp. 11-47). Oxford: Academic Press.
- Sánchez, F., Bolarín, A. M., Molera, P., Mendoza, J. E., & Ocampo, M. (2003). Relationship between particle size and manufacturing processing and sintered characteristics of iron powders. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 23, 35-40.

- Saw, H., Davies, C., Paterson, A., & Jones, J. (2013). The influence of particle size distribution and tapping on the bulk density of milled lactose powders [online]. from Chemeca 2013: Challenging Tomorrow. Barton, ACT: Engineers Australia
- Scully, D. S., Jaiswal, A. K., & Abu-Ghannam, N. (2016). An Investigation into Spent Coffee Waste as a Renewable Source of Bioactive Compounds and Industrially Important Sugars. *Bioengineering*, 3(4), 33. doi: 10.3390/bioengineering3040033
- Seniunait, J., Vaiškunait, R., & V.Boluitien. (2014). Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal form aqueous solutions. *The 9th Conference Environmental Engineering*, 1-6. doi: <http://dx.doi.org/10.3846/enviro.2014.052>
- Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F., & Qinghua, T. (2009). Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(1), 10-14. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.04.021>
- Siddiquee, S., Rovina, K., Azad, S., Naher, L., Suryani, S., & Chaikaew, P. (2015). Heavy Metal Contaminants Removal from Wastewater Using the Potential Filamentous Fungi Biomass: A Review. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 7(6). doi: <http://dx.doi.org/10.4172/1948-5948.1000243>
- Simonescu, C. M. (2012). Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies, Advanced Aspects of Spectroscopy. In M. A. Farrukh (Ed.), *Advanced Aspects of Spectroscopy*: InTech.
- Siti, A., Mohd, I., Lias, K., & Shamsul, I. (2013). Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: A review. *World Applied Sciences Journal*, 28(1), 1518-1530.
- Souto, U. T. C. P., Pontes, M. J. C., Silva, E. C., Galvão, R. K. H., Araújo, M. C. U., Sanches, F. A. C., . . . Oliveira, M. S. R. (2010). UV–Vis spectrometric classification of coffees by



- SPA–LDA. *Food Chemistry*, 119(1), 368-371. doi:  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.078>
- Srivastaba, S., & Goyal, P. (2010). *Novel Biomaterials. Decontamination of Toxic Metals from Wastewater*. India: Springer.
- Srivastava, S., & Goyal, P. (2010). Characterization of Metal–Biomaterial Interaction *Novel Biomaterials: Decontamination of Toxic Metals from Wastewater* (pp. 97-102). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Tan, Y. H., Davis, J. A., Fujikawa, K., Ganesh, N. V., Demchenko, A. V., & Stine, K. J. (2012). Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. *Journal of materials chemistry*, 22(14), 6733-6745. doi: 10.1039/C2JM16633J
- Tavakoly, S., Salleh, A., Halim, A., Sasekumar, A., Tehrani, G., & Rezayi, M. (2012). Distribution Characteristics and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of west port, Malaysia *Environment Protection Engineering*, 38(4), 139-155. doi: 10.5277/EPE120412
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101, 133-164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4\_6
- Theodore, L. (2005). Particle Size, Surface Area, and Volume *Nanotechnology* (pp. 55-62): John Wiley & Sons, Inc.
- Thommes, M., Guillet, R., & Cychosz, K. (2015). Physical Adsorption Characterization of Mesoporous Zeolites. In J. García & K. Li (Eds.), *Mesoporous Zeolites*.

- Tirkey, A., Shrivastava, P., & Saxena, A. (2012). Bioaccumulation of Heavy Metals in Different Components of two Lakes Ecosystem. *Current World Environment*, 7 (2) 293-297. doi: <http://dx.doi.org/10.12944/CWE.7.2.15>
- Tran, T.-K., Leu, H.-J., Chiu, K.-F., & Lin, C.-Y. (2017). Electrochemical Treatment of Heavy Metal-containing Wastewater with the Removal of COD and Heavy Metal Ions. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64(5), 493-502. doi: 10.1002/jccs.201600266
- Tunali, S., Celik, S., Tunc, D., Yetimoglu, Y., & Akar, T. (2016). Biosorption potential of surface-modified waste sugar beet pulp for the removal of Reactive Yellow 2 (RY2) anionic dye. *Turkish Journal of Chemistry*, 44, 1044-1054.
- Utomo, H. D., & Hunter, K. A. (2006). Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 4, 504-506.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M. a., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38(4), 992-1002. doi: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.040>
- Wagner, C., & Baran, E. (2004). Spectroscopic and Magnetic Behaviour of the Copper (II) Complex of L-Tryptophan *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 23(3), 33-342.
- Wang, H., & Chu, P. K. (2013). Chapter 4 - Surface Characterization of Biomaterials A2 - Bandyopadhyay, Amit. In S. Bose (Ed.), *Characterization of Biomaterials* (pp. 105-174). Oxford: Academic Press.
- Wen, C. (2015). *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. Langford Line, Kidlington: Elsevier.

- Wu, C., Kuo, C., & Guan, S. (2015). Adsorption kinetics of lead and zinc ions by coffee residues. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(2), 761-767. doi: 10.15244/pjoes/31222
- Wuana, R., & Okieimen, F. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Network*, 2011, 20. doi: 10.5402/2011/402647
- Xerri, B., Flament, J.-P., Petitjean, H., Berthomieu, C., & Berthomieu, D. (2009). Vibrational Modeling of Copper–Histamine Complexes: Metal–Ligand IR Modes Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(45), 15119-15127. doi: 10.1021/jp905917z
- Yousafzai, A. M., Ullah, F., Bari, F., Raziq, S., Riaz, M., Khan, K., . . . Ahmad, H. (2017). Bioaccumulation of Some Heavy Metals: Analysis and Comparison of *Cyprinus carpio* and *Labeo rohita* from Sardaryab, Khyber Pakhtunkhwa. *BioMed Research International*, 2017, 5. doi: 10.1155/2017/5801432
- Zamboni, I., Ballesteros, M., & Zamudio, A. (2006). Caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos de u mollisol bajo dos coberturas diferentes. *Revista Colombiana de Química*, 35(2), 191-203.
- Zamudio, A., & González, N. (2006). *Métodos analíticos del laboratorio de suelos*. Bogotá, D.C IGAC.
- Zavala, G. (2008). Una visión universitaria: El pH, sustento en el equilibrio químico para la vida celular. *CienciaUAT*, 2(4), 62-66.
- Zdravkov, B. D., Čermák, J. J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 5(2), 385-395. doi: 10.2478/s11532-007-0017-9

## ANEXOS

## Anexo 1: Valores por triplicado de las pruebas de caracterización fisicoquímica

Pruebas de caracterización fisicoquímica	Rangos de tamaños de partícula de residuo de café		
	A	B	C
1. pH	5,16	5,27	5,43
	5,16	5,28	5,43
	5,18	5,32	5,44
2. Conductividad ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	699,17	616,39	495,28
	699,12	630,85	501,06
	707,94	633,14	519,51
3. Densidad ( $\text{g}/\text{mL}$ )	0,324	0,305	0,255
	0,327	0,305	0,256
	0,332	0,306	0,259
4. Porcentaje de Humedad (%)	24,8	25,0	26,0
	25,0	24,8	25,8
	25,0	25,0	26,2
5. Contenido de Cenizas (%)	8,26	7,49	7,40
	8,26	8,24	8,14
	9,01	8,98	8,88

6. Capacidad de retención de agua /	75,10	78,64	81,40
Porcentaje de saturación (%)	78,85	82,39	81,40
	78,85	82,39	81,40
7. Método de Boehm (mmol/g)			
	1,2	1,3	1,2
Todos los grupos	1,4	1,3	1,3
	1,5	1,4	1,4
Grupo carboxilo	0,6	0,4	0,4
	0,7	0,7	0,5
	0,7	0,7	0,7
Grupos carboxilo, lactónicos y enólicos	0,65	0,60	0,60
	0,70	0,65	0,60
	0,80	0,75	0,65
8. Índice de Humificación (E4/E6)			
Ácidos Fúlvicos (AF)	7,62	7,00	5,92
	7,66	7,12	5,93
	7,82	7,16	6,18
Ácidos Húmicos (AH)	5,53	5,49	5,37
	5,59	5,55	5,41
	5,93	5,56	5,42

## Anexo 2: Análisis de la varianza (ANOVA)

### pH

**Tabla ANOVA para pH por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,106867	2	0,0534333	184,96	0,0000
Intra grupos	0,00173333	6	0,000288889		
Total (Corr.)	0,1086	8			

### Conductividad

**Tabla ANOVA para Conductividad por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	59159,9	2	29579,9	330,60	0,0000
Intra grupos	536,837	6	89,4728		
Total (Corr.)	59696,7	8			

### Densidad

**Tabla ANOVA para Densidad por Partículas**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,00790822	2	0,00395411	564,87	0,0000
Intra grupos	0,000042	6	0,000007		
Total (Corr.)	0,00795022	8			

### Porcentaje de Humedad

**Tabla ANOVA para % Humedad por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	2,27556	2	1,13778	51,20	0,0002
Intra grupos	0,133333	6	0,0222222		
Total (Corr.)	2,40889	8			

## Contenido de Cenizas

**Tabla ANOVA para Cenizas por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,220956	2	0,110478	0,26	0,7815
Intra grupos	2,58027	6	0,430044		
Total (Corr.)	2,80122	8			

## Capacidad de retención de agua

**Tabla ANOVA para Capacidad de agua por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	27,0392	2	13,5196	4,33	0,0687
Intra grupos	18,75	6	3,125		
Total (Corr.)	45,7892	8			

## Índice de humificación

### - Ácidos Fúlvicos

**Tabla ANOVA para AF por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	4,39776	2	2,19888	165,61	0,0000
Intra grupos	0,0796667	6	0,0132778		
Total (Corr.)	4,47742	8			

### - Ácidos Húmicos

**Tabla ANOVA para AH por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,120556	2	0,0602778	3,72	0,0891
Intra grupos	0,0973333	6	0,0162222		
Total (Corr.)	0,217889	8			

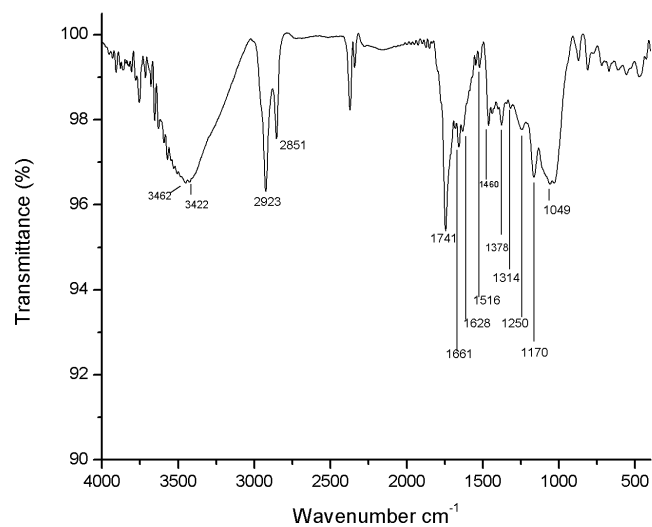
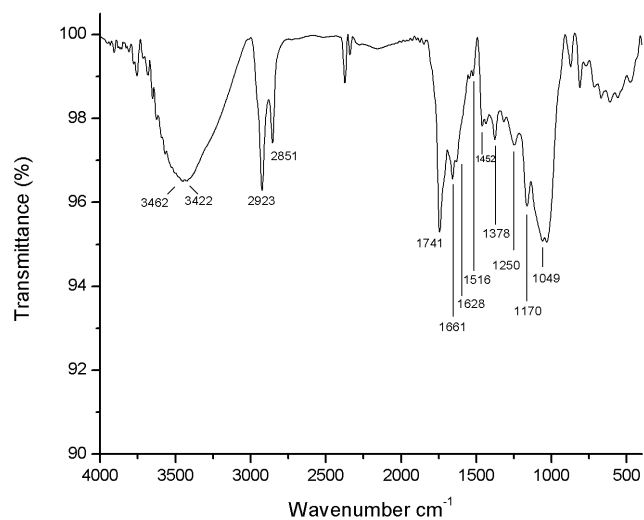
## Método de Boehm

- Todos los grupos

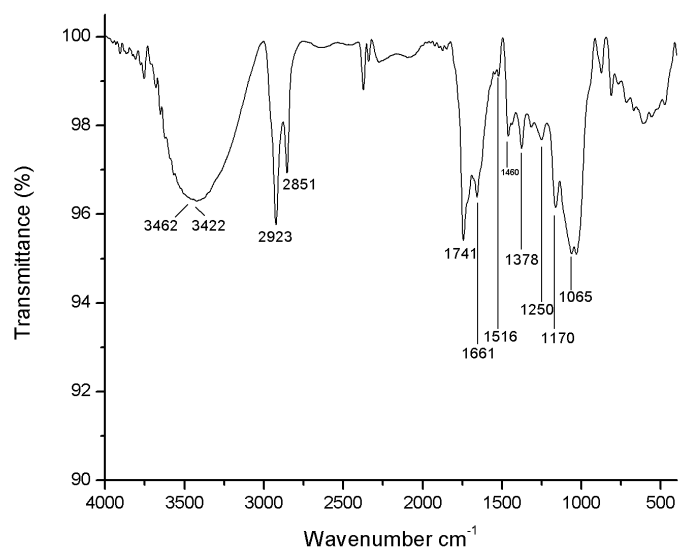
**Tabla ANOVA para Grupos por Partícula**

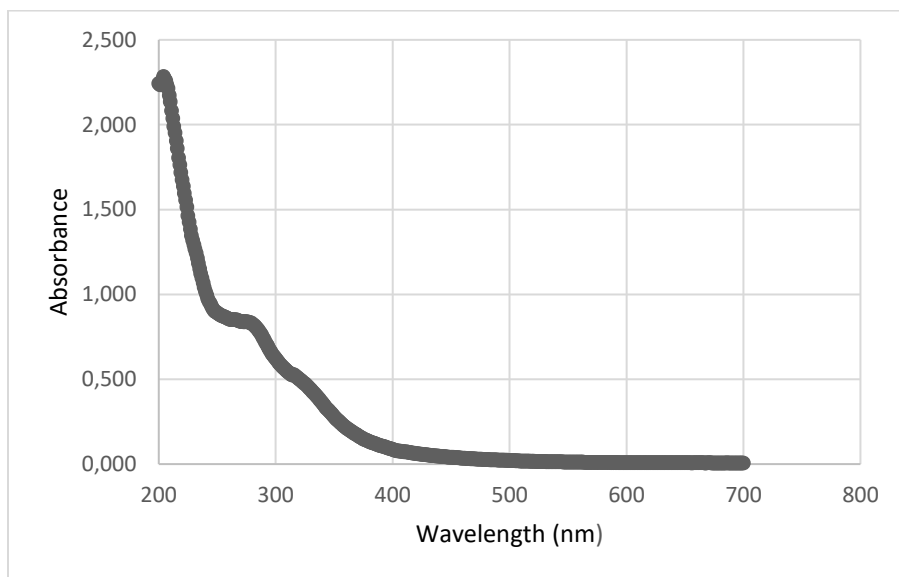
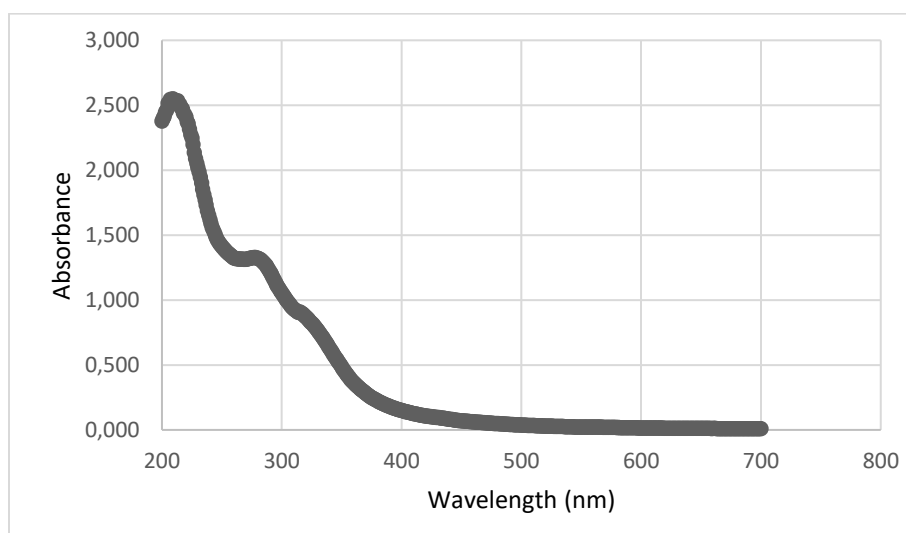
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,00666667	2	0,00333333	0,27	0,7703
Intra grupos	0,0733333	6	0,0122222		
Total (Corr.)	0,08	8			



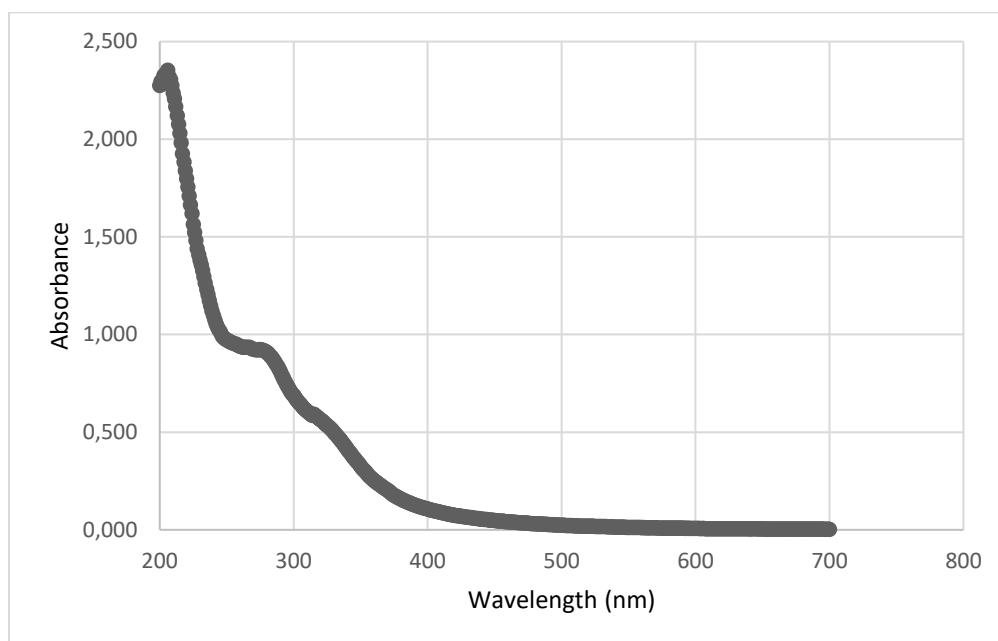
**Anexo 3:****Espectro infrarrojo de A****Espectro infrarrojo de B**

## Espectro infrarrojo de C



**Anexo 4:****Espectro UV-Vis de A****Espectro UV-Vis de B**

## Espectro UV-Vis de C



## Anexo 5:

### Análisis BET de A



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 3

Page 1

Sample: IE C180  
Operator: HJM-CV  
Submitter: GIMFC  
File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mu...IE C180.SMP

Started: 11/08/2017 12:37:45	Analysis adsorptive: N2
Completed: 11/08/2017 20:50:33	Analysis bath temp.: -198.041 °C
Report time: 18/08/2017 9:50:45	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0676 g	Warm free space: 22.6685 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 70.1514 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

#### Summary Report

##### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 3.6721 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 6.7903 m<sup>2</sup>/gt-Plot Micropore Area: 1.8384 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 4.9519 m<sup>2</sup>/g

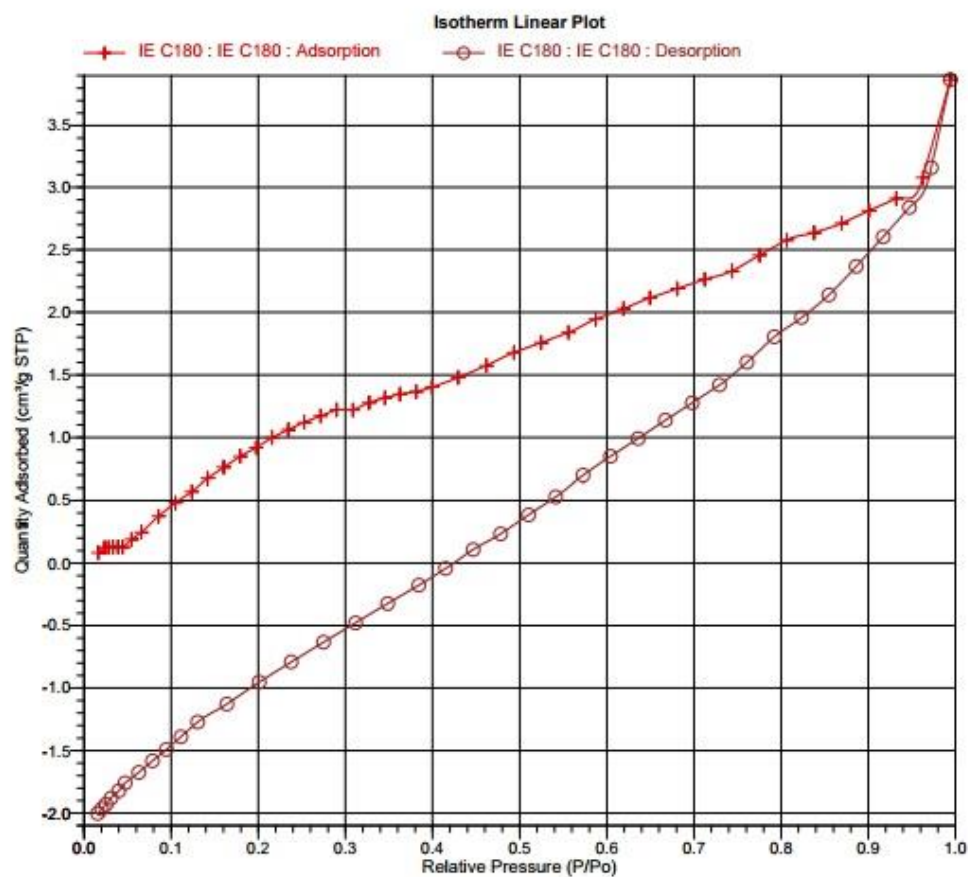
##### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.004466 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.004377 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.000616 cm<sup>3</sup>/g

##### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 26.3083 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 25.7861 Å



## Análisis BET de B



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 2

Page 1

Sample: IE C125  
 Operator: HJM-CV  
 Submitter: GIMFC  
 File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mu...IE C125.SMP

Started: 11/08/2017 12:37:45	Analysis adsorptive: N2
Completed: 11/08/2017 20:50:33	Analysis bath temp.: -198.041 °C
Report time: 18/08/2017 9:47:41	Thermal correction: No
Sample mass: 0.1066 g	Warm free space: 23.1325 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 70.8329 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 4.7890 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 7.6420 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 8.7982 m<sup>2</sup>/g

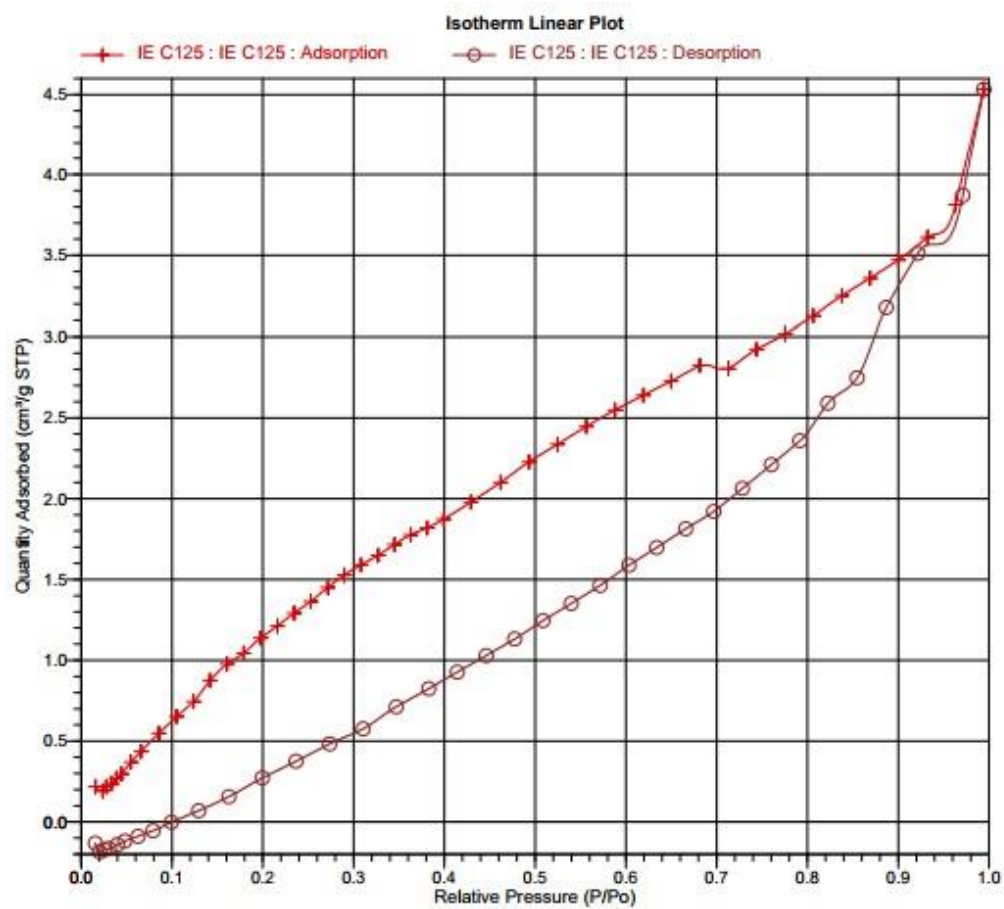
#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.005591 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.005480 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.002038 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 29.2665 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 28.6845 Å





## Análisis BET de C



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 2

Page 1

Sample: AB  
 Operator: HJM-CV  
 Submitter: GIMFC  
 File: C:\Users\3Flex GIMFC\Dropbox\Chemisorb - GIMFC\AB.SMP

Started: 05/04/2017 9:06:03 a. m.	Analysis adsorptive: N2
Completed: 05/04/2017 6:34:06 p. m.	Analysis bath temp.: -198.036 °C
Report time: 07/04/2017 8:00:26 a. m.	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0572 g	Warm free space: 22.9598 cm³ Measured
Cold free space: 70.7657 cm³	Equilibration interval: 15 to 25 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm³
Automatic degas: No	

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 7.3109 m²/g

BET Surface Area: 11.4921 m²/g

t-Plot Micropore Area: 3.9292 m²/g

t-Plot external surface area: 7.5629 m²/g

#### Pore Volume

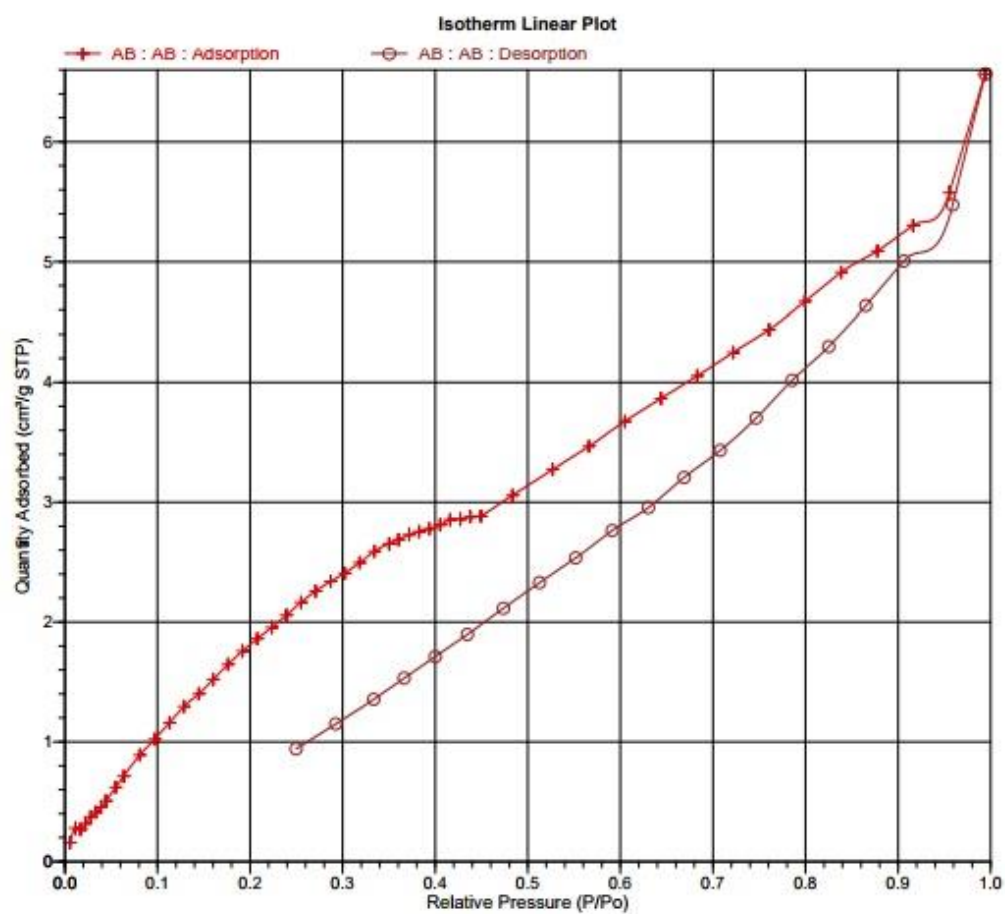
Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 3,248.170 Å width at P/Po = 0.994078164: 0.010059 cm³/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.008051 cm³/g

t-Plot micropore volume: -0.000003 cm³/g

#### Pore Size

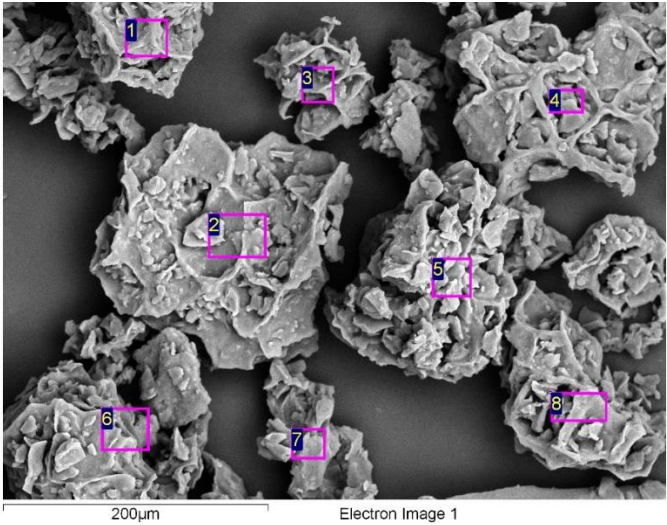
Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 35.0119 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 28.0243 Å



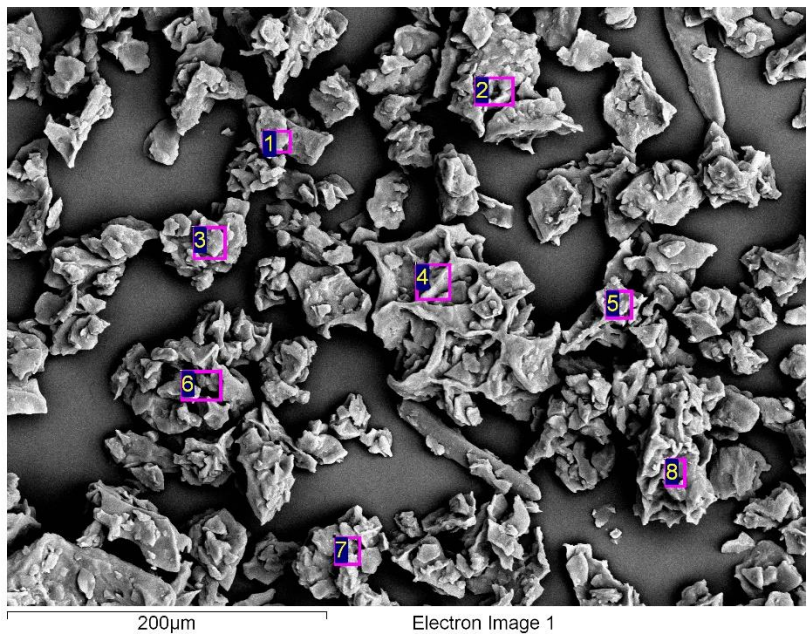
Anexo 6:

Análisis EDS de A



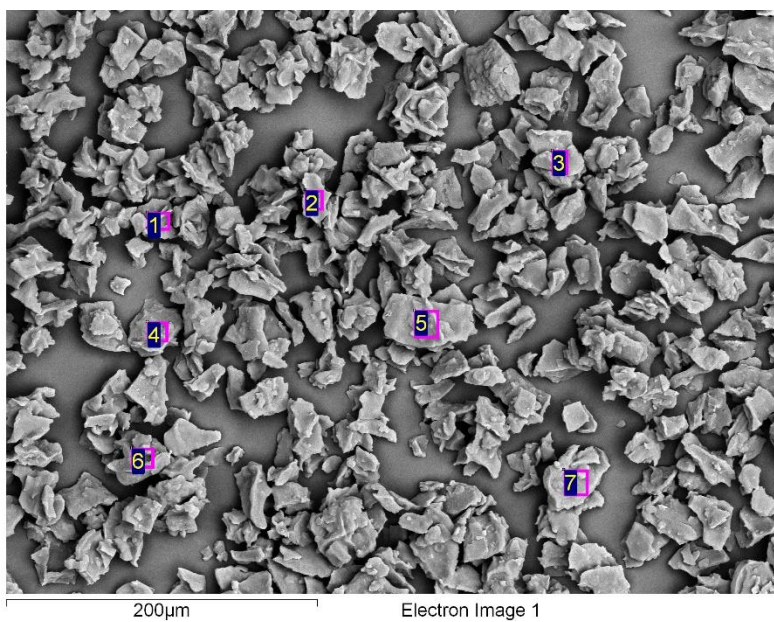
Spectrum	In stats.	C	O	Mg	K	Ca	Total
1	Yes	53.80	46.20				100.00
2	Yes	59.23	40.10	0.31	0.18	0.19	100.00
3	Yes	52.76	46.64	0.60			100.00
4	Yes	55.28	43.88			0.84	100.00
5	Yes	52.62	45.98			1.41	100.00
6	Yes	56.82	42.86		0.32		100.00
7	Yes	60.62	38.99			0.39	100.00
8	Yes	55.41	43.83	0.26		0.51	100.00
Max.		60.62	46.64	0.60	0.32	1.41	
Min.		52.62	38.99	0.26	0.18	0.19	

Análisis EDS de B



Spectrum	In stats.	C	O	Mg	K	Ca	Cu	Total
1	Yes	57.18	42.02	0.22	0.22	0.37		100.00
2	Yes	59.33	39.14		0.34	0.27	0.91	100.00
3	Yes	55.14	43.55	0.22		0.39	0.70	100.00
4	Yes	58.79	40.97		0.11	0.13		100.00
5	Yes	60.64	38.92		0.14	0.30		100.00
6	Yes	57.27	42.46			0.27		100.00
7	Yes	53.07	46.58			0.35		100.00
8	Yes	53.94	46.06					100.00
Max.		60.64	46.58	0.22	0.34	0.39	0.91	
Min.		53.07	38.92	0.22	0.11	0.13	0.70	

## Análisis EDS de C



Spectrum	In stats.	C	O	Mg	K	Ca	Total
1	Yes	60.46	38.98		0.56		100.00
2	Yes	63.73	34.98	0.45	0.33	0.50	100.00
3	Yes	53.72	46.28				100.00
4	Yes	63.22	35.51	0.46	0.27	0.54	100.00
5	Yes	59.57	39.94		0.50		100.00
6	Yes	62.57	37.20		0.23		100.00
7	Yes	62.12	35.98		0.92	0.98	100.00
Max.		63.73	46.28	0.46	0.92	0.98	
Min.		53.72	34.98	0.45	0.23	0.50	

**Anexo 7: Valores por triplicado proceso de biosorción**

<b>PROCESO DE BIOSORCIÓN</b>	<b>Tamaños de partícula del residuo de café</b>		
<b>Disolución de cobre (50 ppm)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>1. Proceso de biosorción</b>			
Cantidad de cobre remanente (ppm)	0,128	0,094	0,073
	0,128	0,112	0,081
	0,133	0,112	0,100
<b>2. Proceso de desorción</b>			
Cantidad de cobre remanente (ppm)	1,998	2,154	2,270
	2,044	2,158	2,348
	2.099	2,163	2,356

## Anexo 8: Análisis de la varianza (ANOVA)

### Proceso Biosorción

**Tabla ANOVA para Biosorción Remanente por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,00304022	2	0,00152011	14,77	0,0048
Intra grupos	0,000617333	6	0,000102889		
Total (Corr.)	0,00365756	8			

### Proceso Desorción

**Tabla ANOVA para Desorción por Partícula**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,117161	2	0,0585803	36,35	0,0004
Intra grupos	0,00966933	6	0,00161156		
Total (Corr.)	0,12683	8			

## Anexo 9:

### Análisis BET de A después del proceso de biosorción



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 3

Page 1

Sample: IE A180  
Operator: HJM-CV  
Submitter: GIMFC  
File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mu...IE A180.SMP

Started: 09/08/2017 12:21:39	Analysis adsorptive: N2
Completed: 09/08/2017 19:52:47	Analysis bath temp.: -198.085 °C
Report time: 18/08/2017 9:40:26	Thermal correction: No
Sample mass: 0.1191 g	Warm free space: 22.8944 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 70.2283 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

#### Summary Report

##### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 2.4582 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 4.6110 m<sup>2</sup>/gt-Plot Micropore Area: 0.0751 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 4.5359 m<sup>2</sup>/g

##### Pore Volume

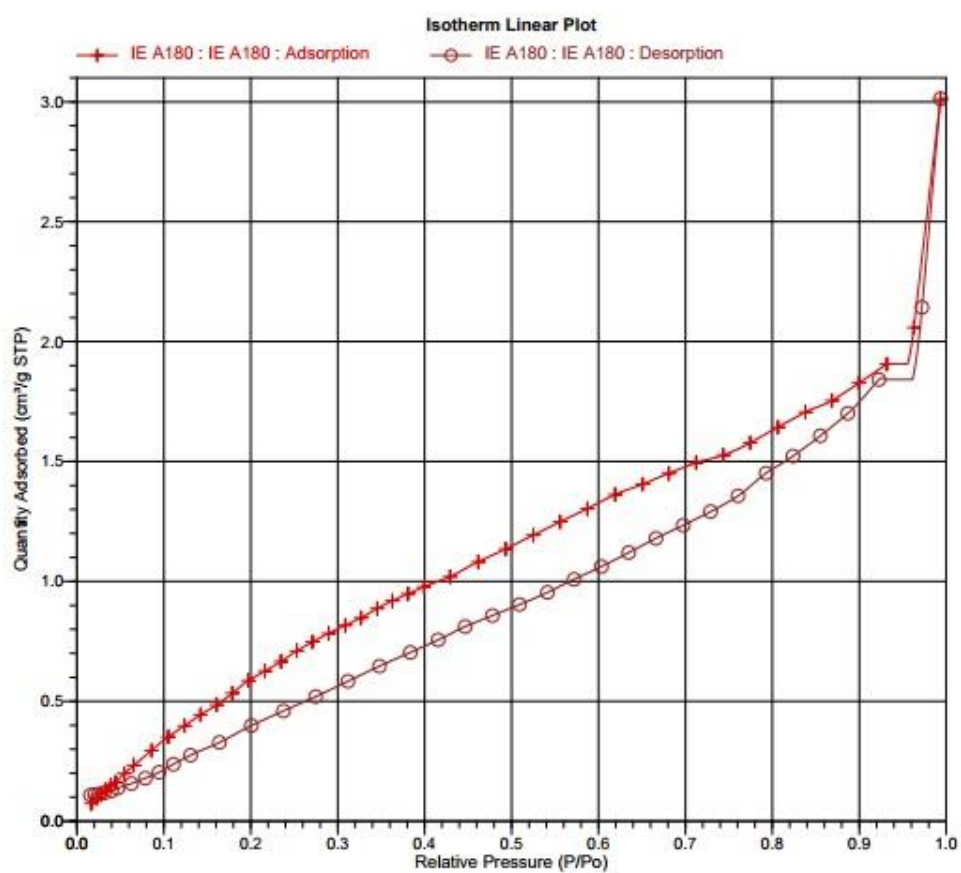
Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.002920 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.002821 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.001051 cm<sup>3</sup>/g

##### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 25.3345 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 24.4710 Å





## Análisis BET de B después de proceso de biosorción



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 2

Page 1

Sample: IE A125  
 Operator: HJM-CV  
 Submitter: GIMFC  
 File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mu...IE A125.SMP

Started: 09/08/2017 12:21:39	Analysis adsorptive: N2
Completed: 09/08/2017 19:52:47	Analysis bath temp.: -198.085 °C
Report time: 18/08/2017 9:33:37	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0799 g	Warm free space: 23.3687 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 70.8697 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 3.1874 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 8.0489 m<sup>2</sup>/gt-Plot Micropore Area: 1.8957 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 6.1533 m<sup>2</sup>/g

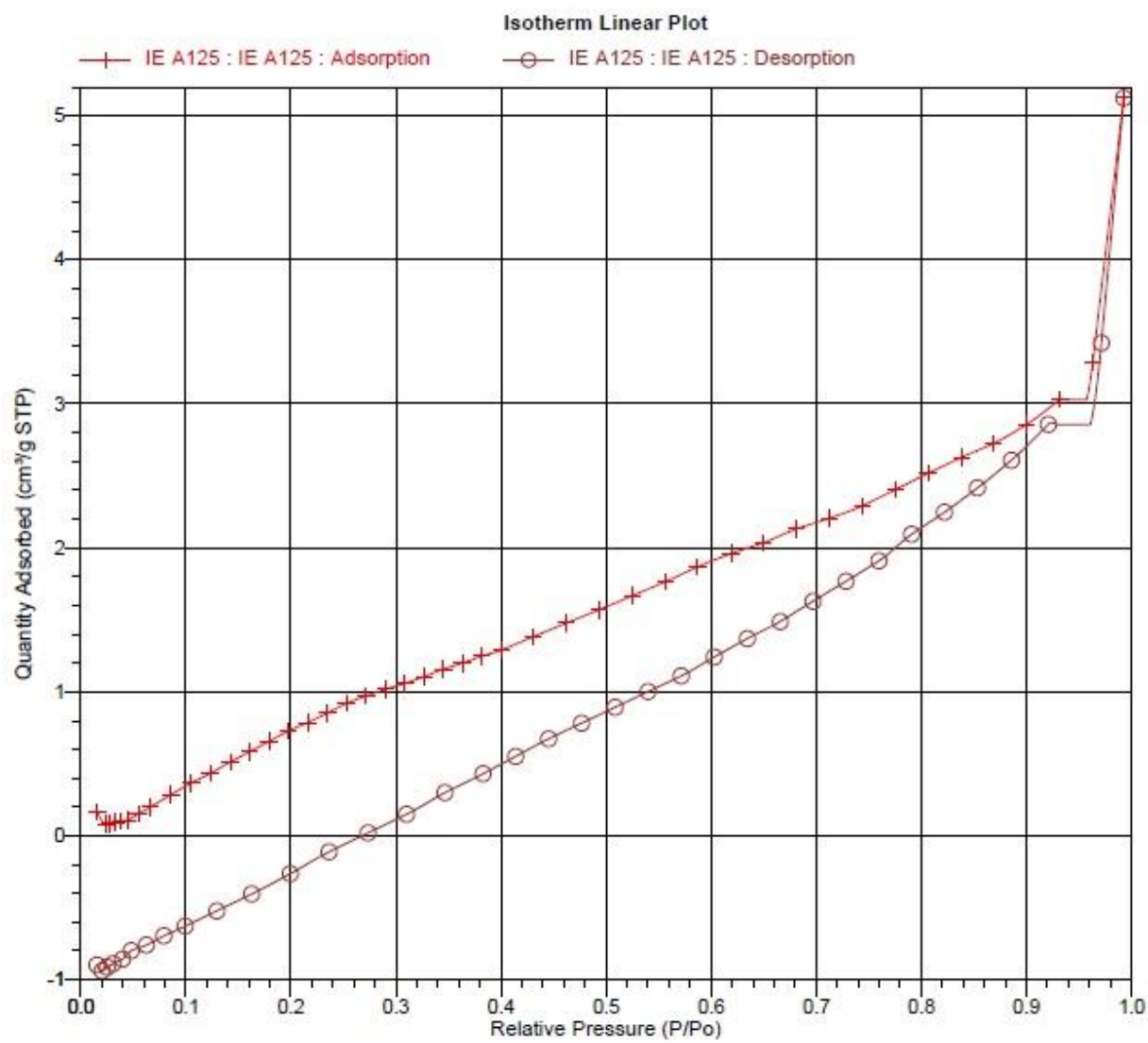
#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.004641 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.004379 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.001496 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 23.0659 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 21.7615 Å



## Análisis BET de C después del proceso de biosorción



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 1

Page 1

Sample: IE A53  
Operator: HJM-CV  
Submitter: GIMFC  
File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mue...\IE A53.SMP

Started: 09/08/2017 12:21:39	Analysis adsorptive: N2
Completed: 09/08/2017 19:52:47	Analysis bath temp.: -198.085 °C
Report time: 18/08/2017 9:28:25	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0792 g	Warm free space: 22.6671 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 69.1767 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at  $P/P_o = 0.300000000$ : 1.6747 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 4.0476 m<sup>2</sup>/gt-Plot Micropore Area: 0.4923 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 3.5552 m<sup>2</sup>/g

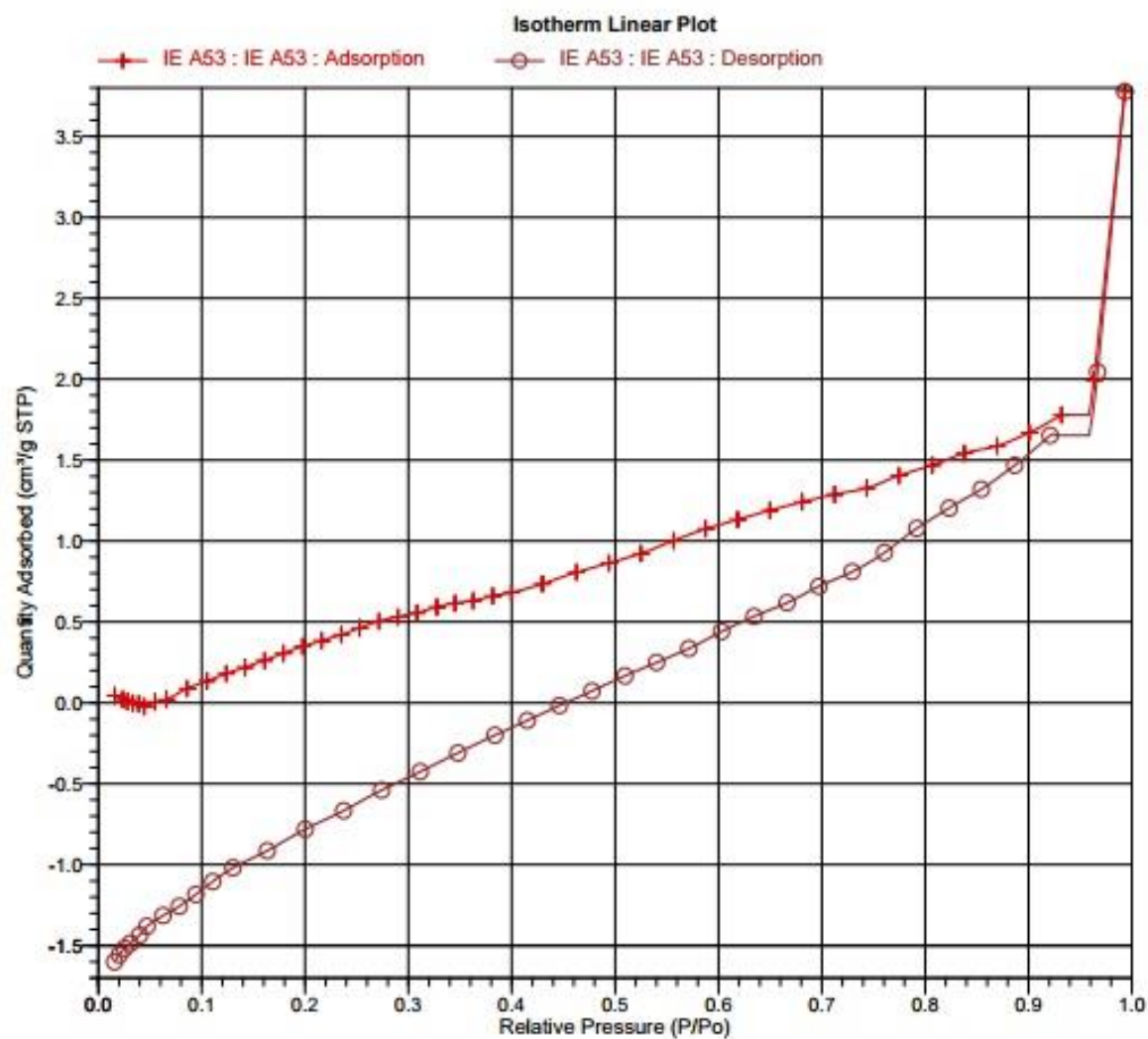
#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at  $P/P_o = 0.950000000$ : 0.002725 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at  $P/P_o = 0.950000000$ : 0.002531 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.000950 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 26.9317 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 25.0093 Å



## Anexo 10:

### Análisis BET de A después del proceso de desorción



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 3

Page 1

Sample: IE D180  
 Operator: HJM-CV  
 Submitter: GIMFC  
 File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mu...IE D180.SMP

Started: 17/08/2017 12:33:28	Analysis adsorptive: N2
Completed: 17/08/2017 20:43:34	Analysis bath temp.: -198.070 °C
Report time: 18/08/2017 11:13:13	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0548 g	Warm free space: 22.7306 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 69.9327 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

#### Summary Report

##### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 5.8598 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 10.8272 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 11.4751 m<sup>2</sup>/g

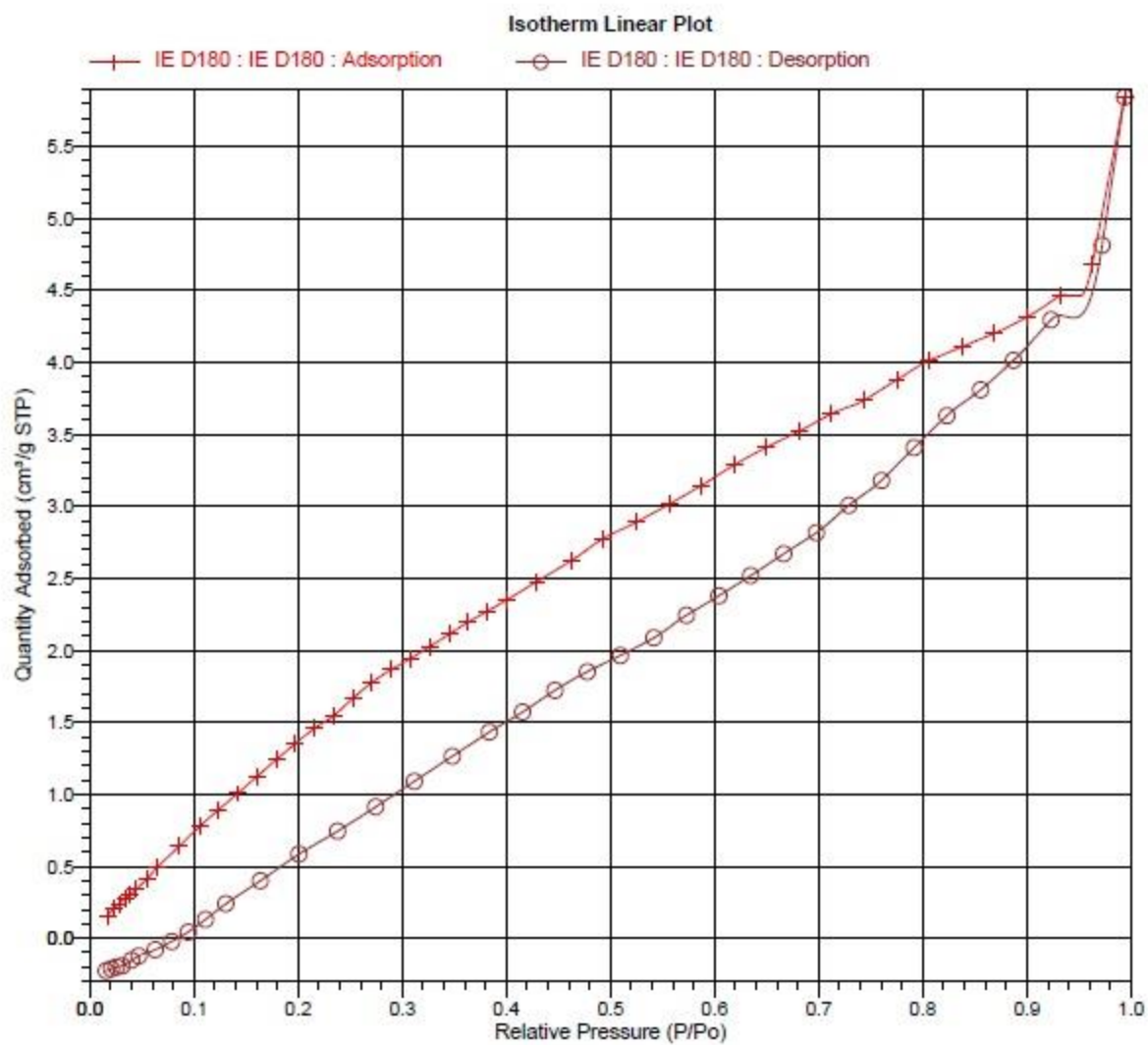
##### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.006838 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.006618 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.002846 cm<sup>3</sup>/g

##### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 25.2635 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 24.4484 Å





## Análisis BET de B después del proceso de desorción



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 2

Page 1

Sample: IE D125  
 Operator: HJM-CV  
 Submitter: GIMFC  
 File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mu...IE D125.SMP

Started: 17/08/2017 12:33:28	Analysis adsorptive: N2
Completed: 17/08/2017 20:43:34	Analysis bath temp.: -198.070 °C
Report time: 18/08/2017 11:07:39	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0269 g	Warm free space: 23.1946 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 70.7853 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 12.3805 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 21.2811 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 25.6694 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume

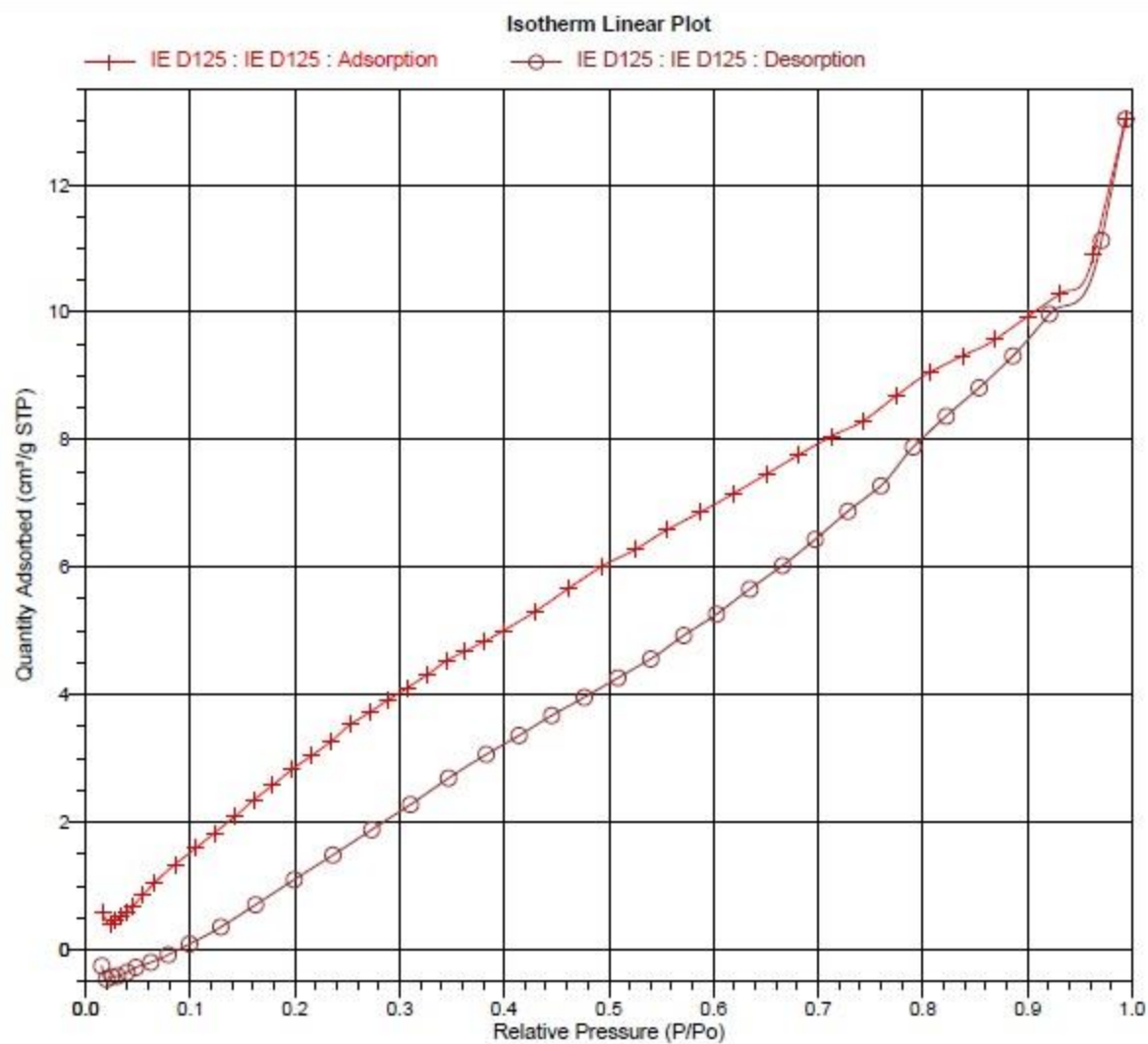
Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.015927 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.015632 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.006713 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 29.9369 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 29.3817 Å





## Análisis BET de C después del proceso de desorción



3Flex 3.02

3Flex Version 3.02  
Serial # 604 Unit 1 Port 1

Page 1

Sample: IE D53  
 Operator: HJM-CV  
 Submitter: GIMFC  
 File: C:\Users\GIMFC\Dropbox\3Flex - GIMFC\Mue...IE D53.SMP

Started: 17/08/2017 12:33:28	Analysis adsorptive: N2
Completed: 17/08/2017 20:43:34	Analysis bath temp.: -198.070 °C
Report time: 18/08/2017 10:36:10	Thermal correction: No
Sample mass: 0.0849 g	Warm free space: 22.4790 cm <sup>3</sup> Measured
Cold free space: 68.7432 cm <sup>3</sup>	Equilibration interval: 5 s
Low pressure dose: None	Sample density: 1.000 g/cm <sup>3</sup>
Automatic degas: No	

### Summary Report

#### Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 3.1415 m<sup>2</sup>/gBET Surface Area: 5.5183 m<sup>2</sup>/gt-Plot external surface area: 6.4723 m<sup>2</sup>/g

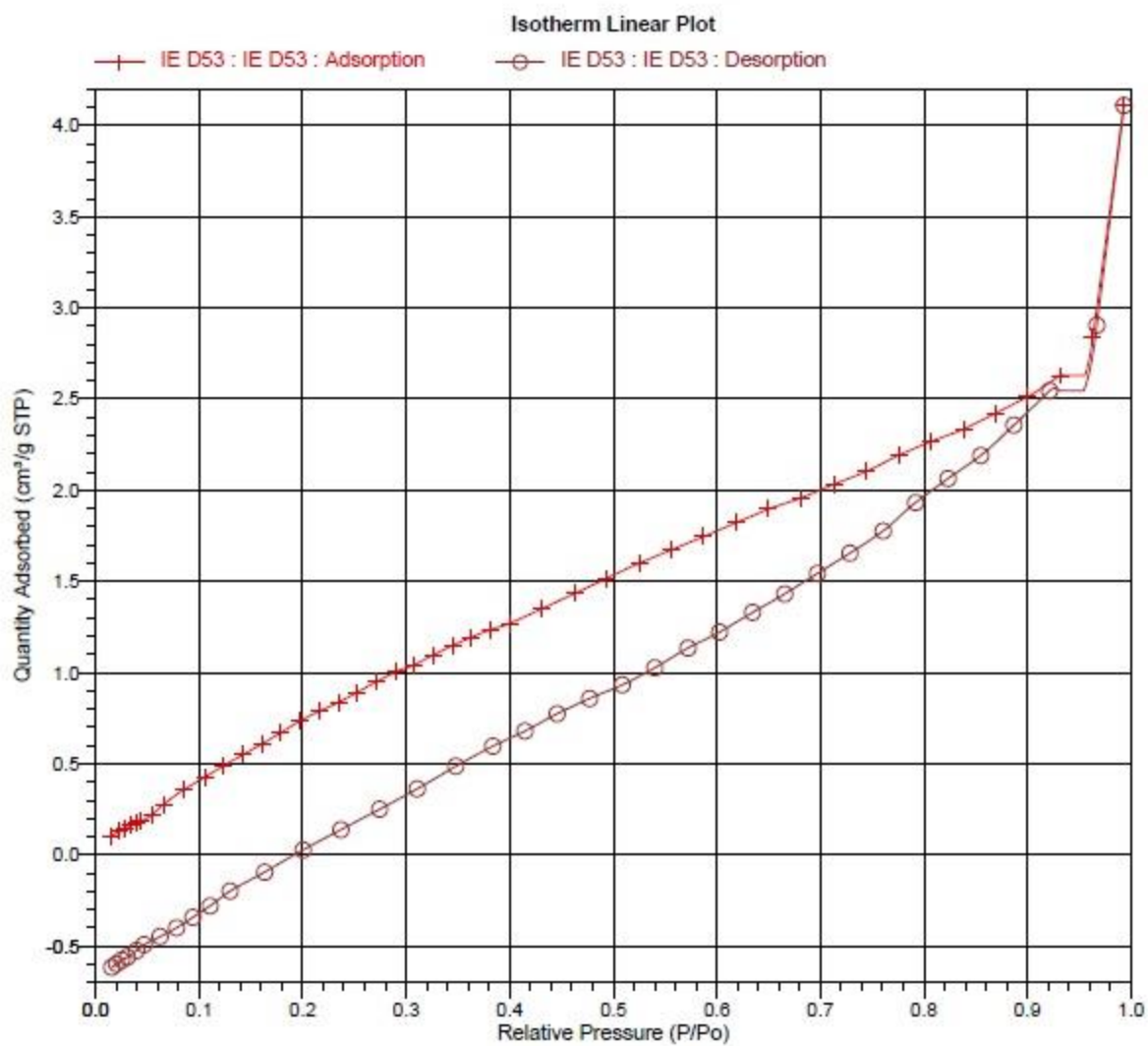
#### Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.004027 cm<sup>3</sup>/gSingle point desorption total pore volume of pores  
less than 403.122 Å width at P/Po = 0.950000000: 0.003901 cm<sup>3</sup>/gt-Plot micropore volume: -0.001678 cm<sup>3</sup>/g

#### Pore Size

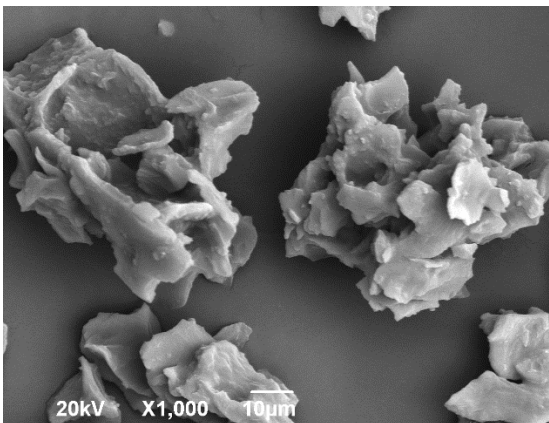
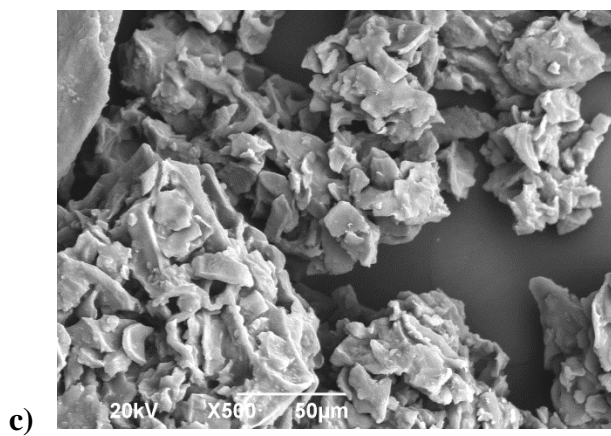
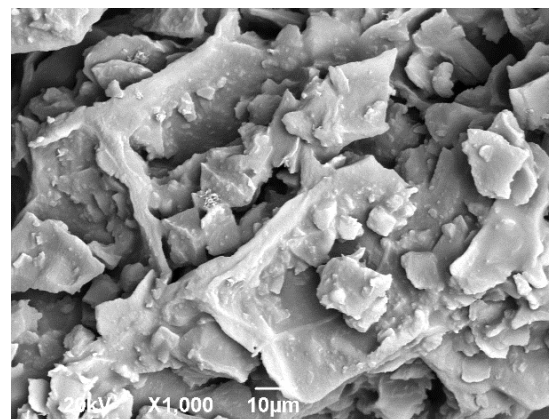
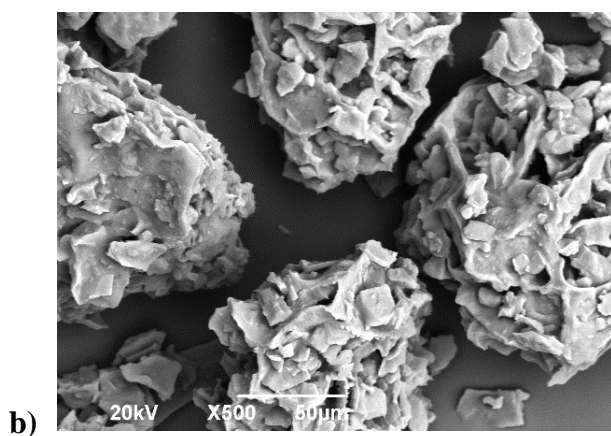
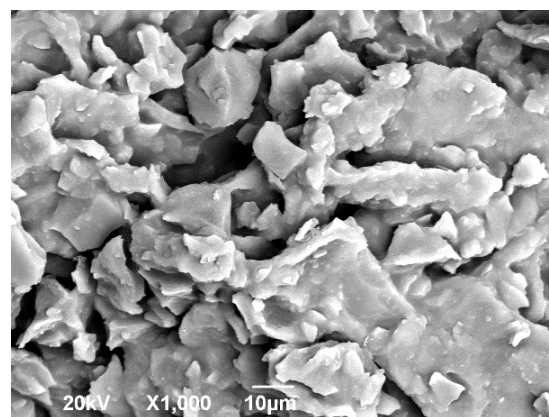
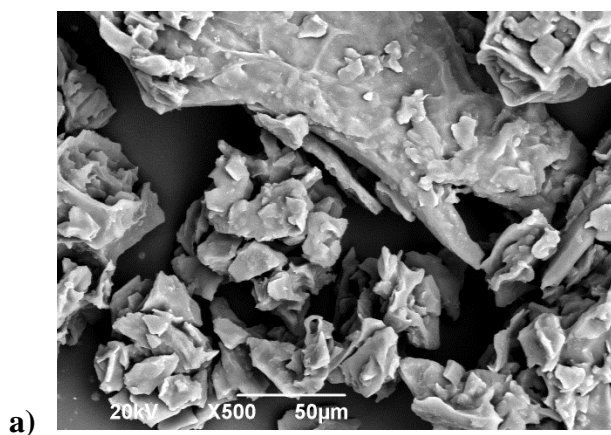
Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 29.1935 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 28.2758 Å

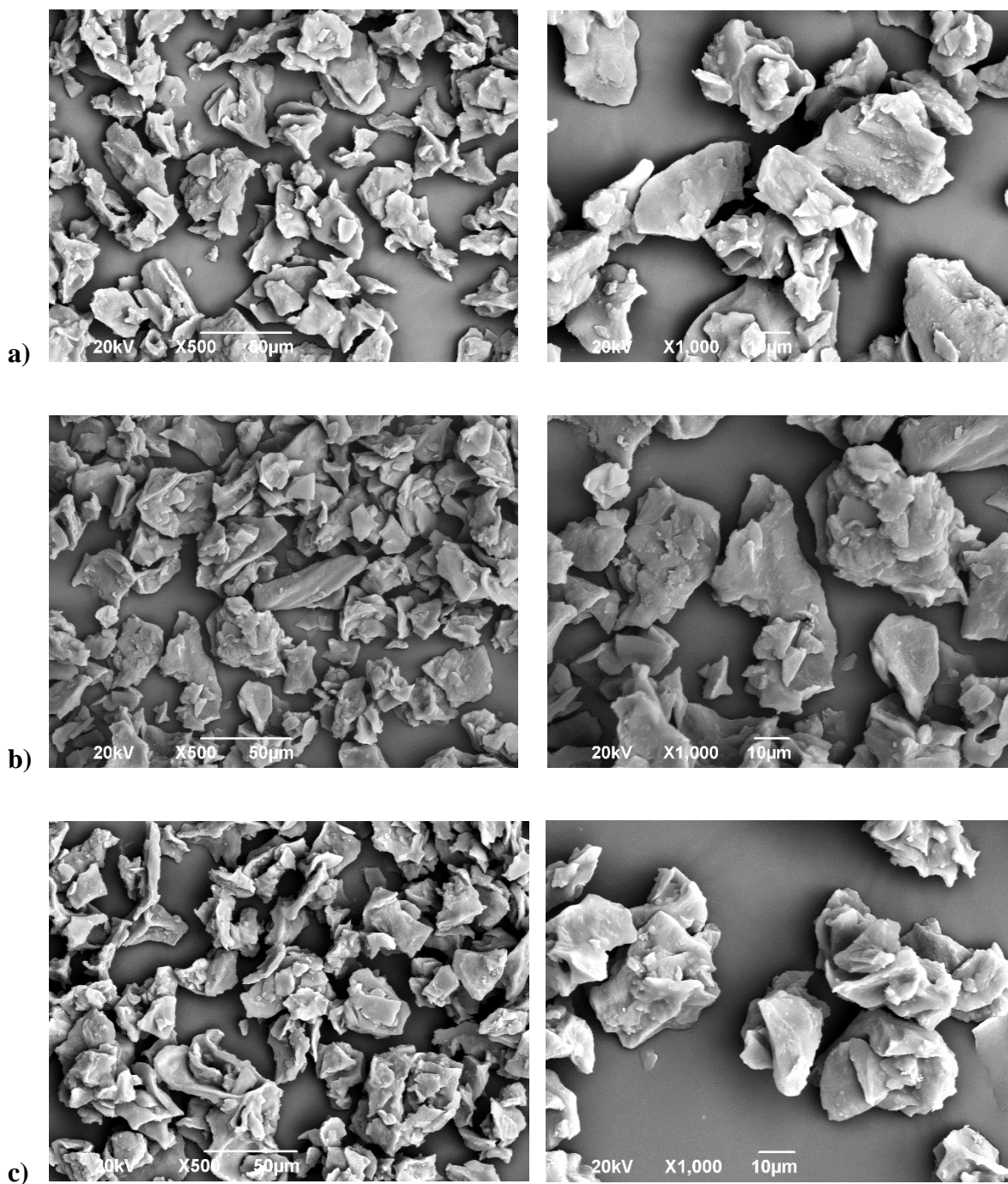


**Anexo 11:**

**Imágenes SEM de los agregados (izquierda) y de las partículas finitas (derecha) de A sin metal (a), después de los procesos de biosorción (b) y desorción (c)**

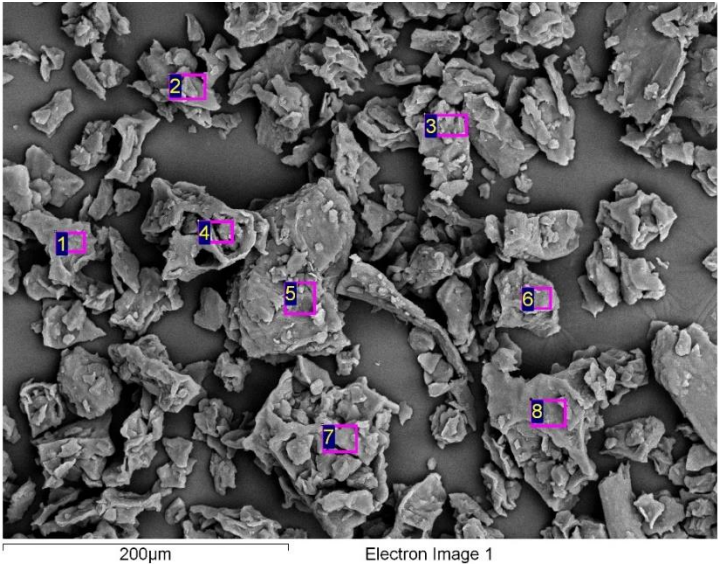


**Imágenes SEM de los agregados (izquierda) y de las partículas finitas (derecha) de C sin metal (a), después de los procesos de biosorción (b) y desorción (c)**



Anexo 12:

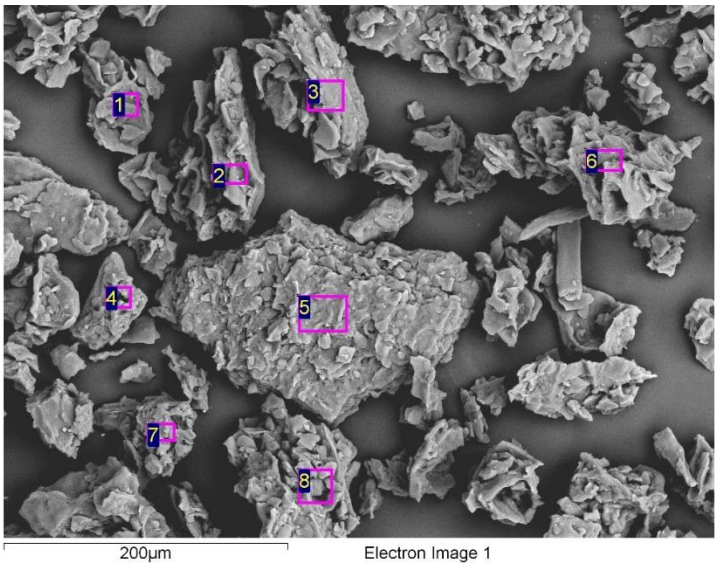
Análisis EDS de B - Proceso biosorción



Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	Ca	Cu	Total
1	Yes	49.86	49.22			0.92		100.00
2	Yes	51.79	48.21					100.00
3	Yes	52.13	46.83				1.04	100.00
4	Yes	54.78	44.50				0.73	100.00
5	Yes	56.48	42.57		0.33	0.62		100.00
6	Yes	59.90	37.95	0.49	0.28	0.34	1.03	100.00
7	Yes	52.99	45.77			0.24	0.99	100.00
8	Yes	55.68	44.12			0.21		100.00
Max.		59.90	49.22	0.49	0.33	0.92	1.04	
Min.		49.86	37.95	0.49	0.28	0.21	0.73	



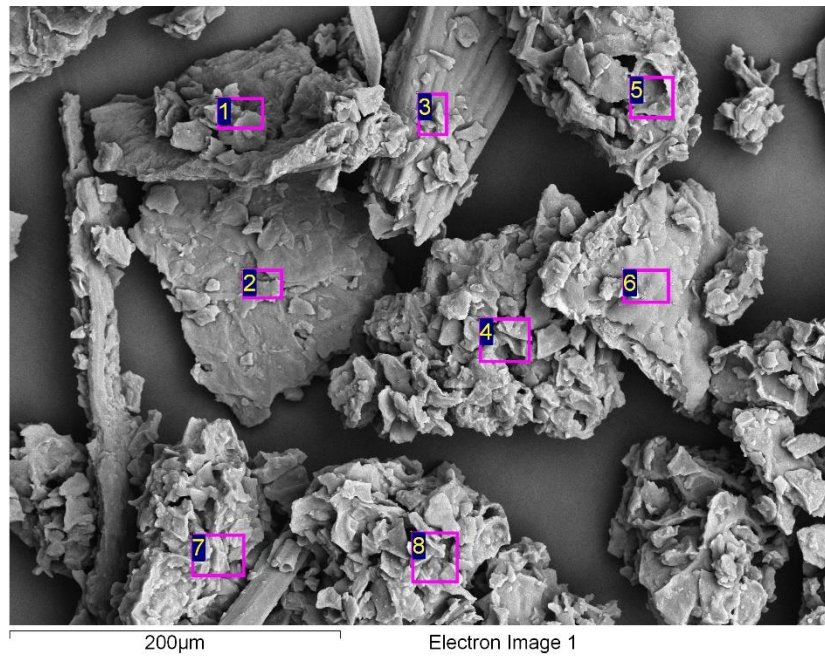
Análisis EDS del tamaño de B – Proceso desorción



Spectrum	In stats.	C	O	Cl	K	Total
1	Yes	52.74	47.26			100.00
2	Yes	56.81	43.02		0.17	100.00
3	Yes	53.72	46.28			100.00
4	Yes	59.21	40.62		0.17	100.00
5	Yes	55.65	43.62	0.73		100.00
6	Yes	58.53	40.80	0.67		100.00
7	Yes	61.08	38.44	0.48		100.00
8	Yes	52.54	47.46			100.00
Max.		61.08	47.46	0.73	0.17	
Min.		52.54	38.44	0.48	0.17	

### Anexo 13:

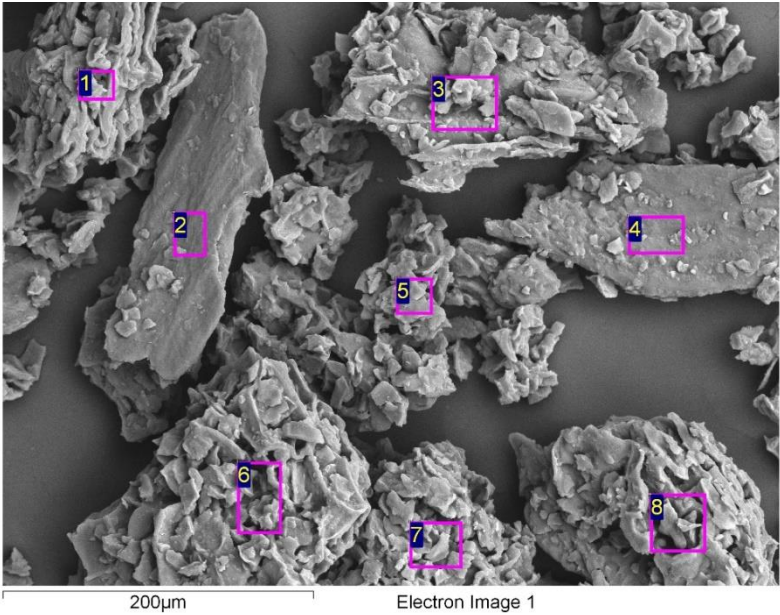
#### Análisis EDS de A - Proceso biosorción



Spectrum	In stats.	C	O	Mg	K	Ca	Cu	Total
1	Yes	53.59	45.51				0.89	100.00
2	Yes	53.43	45.43			1.14		100.00
3	Yes	54.61	44.86	0.53				100.00
4	Yes	57.04	42.21		0.76			100.00
5	Yes	55.85	44.15					100.00
6	Yes	52.17	47.83					100.00
7	Yes	54.97	45.03					100.00
8	Yes	57.35	39.94			0.49	2.22	100.00
Max.		57.35	47.83	0.53	0.76	1.14	2.22	
Min.		52.17	39.94	0.53	0.76	0.49	0.89	

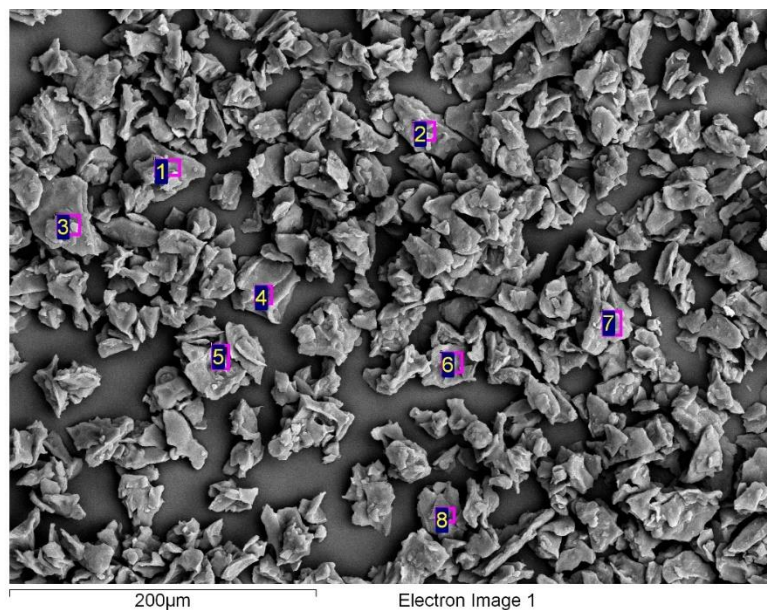


Análisis EDS de A - Proceso desorción



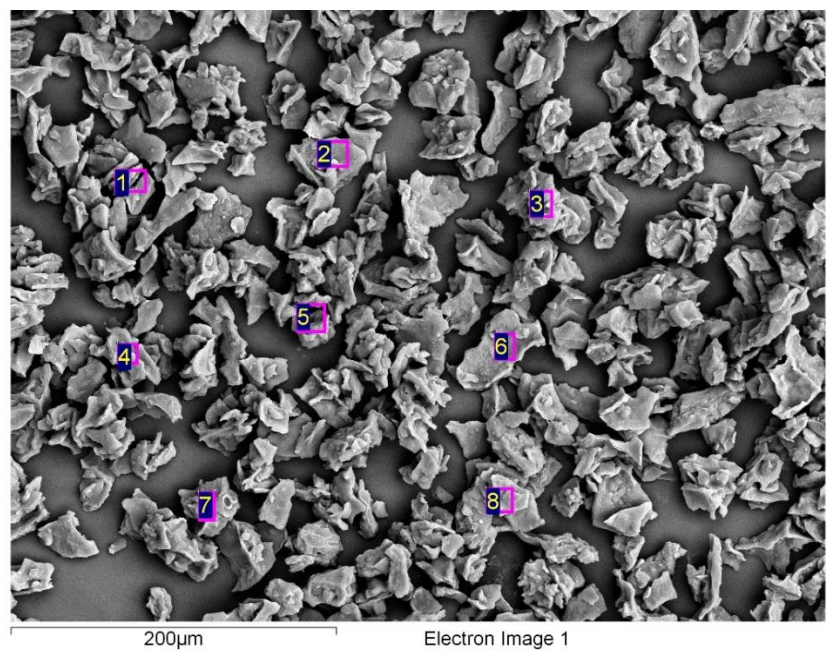
Spectrum	In stats.	C	O	Cu	Total
1	Yes	51.86	48.14		100.00
2	Yes	51.50	48.50		100.00
3	Yes	55.50	44.06	0.44	100.00
4	Yes	54.59	45.41		100.00
5	Yes	51.77	48.23		100.00
6	Yes	56.28	43.72		100.00
7	Yes	53.47	46.53		100.00
8	Yes	52.97	47.03		100.00
Max.		56.28	48.50	0.44	
Min.		51.50	43.72	0.44	

## Análisis EDS de C - Proceso biosorción



Spectrum	In stats.	C	O	Mg	K	Ca	Cu	Total
1	Yes	49.45	47.98	0.38		0.63	1.57	100.00
2	Yes	54.91	44.08			0.49	0.53	100.00
3	Yes	59.85	40.15					100.00
4	Yes	52.69	45.98				1.32	100.00
5	Yes	59.19	39.17			0.97	0.67	100.00
6	Yes	60.02	38.59		0.16	0.64	0.59	100.00
7	Yes	59.88	36.45	0.57			3.09	100.00
8	Yes	49.34	50.66					100.00
Max.		60.02	50.66	0.57	0.16	0.97	3.09	
Min.		49.34	36.45	0.38	0.16	0.49	0.53	

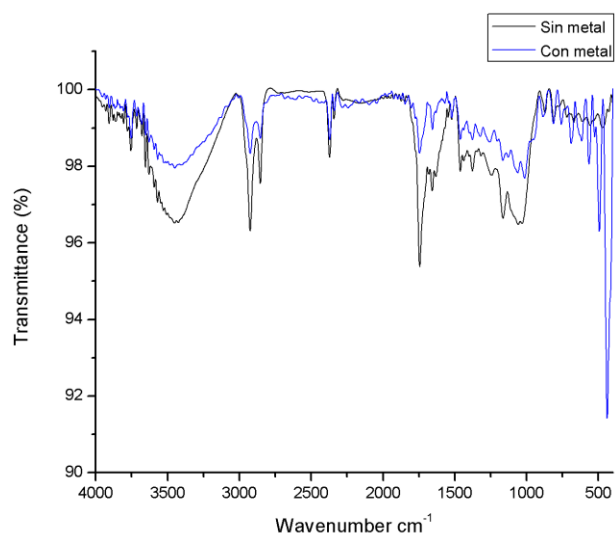
Análisis EDS de C - Proceso desorción



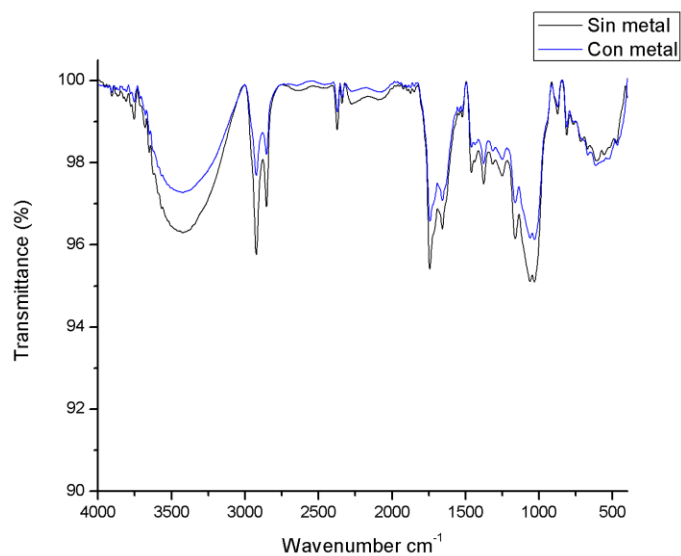
Spectrum	In stats.	C	O	Na	Si	Cl	K	Ca	Cu	Total
1	Yes	50.97	49.03							100.00
2	Yes	60.97	38.83				0.20			100.00
3	Yes	56.43	42.59			0.35			0.63	100.00
4	Yes	50.93	48.58	0.48						100.00
5	Yes	55.52	43.61						0.87	100.00
6	Yes	55.05	44.68					0.28		100.00
7	Yes	53.26	45.70		1.04					100.00
8	Yes	57.52	41.01			0.44			1.03	100.00
Max.		60.97	49.03	0.48	1.04	0.44	0.20	0.28	1.03	
Min.		50.93	38.83	0.48	1.04	0.35	0.20	0.28	0.63	

## Anexo 14:

### Espectro infrarrojo de A antes y después del proceso de biosorción



### Espectro infrarrojo de C antes y después del proceso de biosorción



**Anexo 15: Valores por triplicado del ciclo de reutilización de B**

<b>Ciclo de reutilización</b>	<b>Rango de tamaño de partícula B</b>		
	<b>Ciclo 1</b>	<b>Ciclo 2</b>	<b>Ciclo 3</b>
<b>Disolución de cobre (50 ppm)</b>			
<b>1. Proceso de biosorción</b>			
	0,143	0,165	0,217
Cantidad de cobre remanente (ppm)	0,139	0,172	0,228
	0,112	0,153	0,209
<b>2. Proceso de desorción</b>			
	2,126	2,338	2,412
Cantidad de cobre remanente (ppm)	2,120	2,315	2,398
	2,113	2,287	2,395